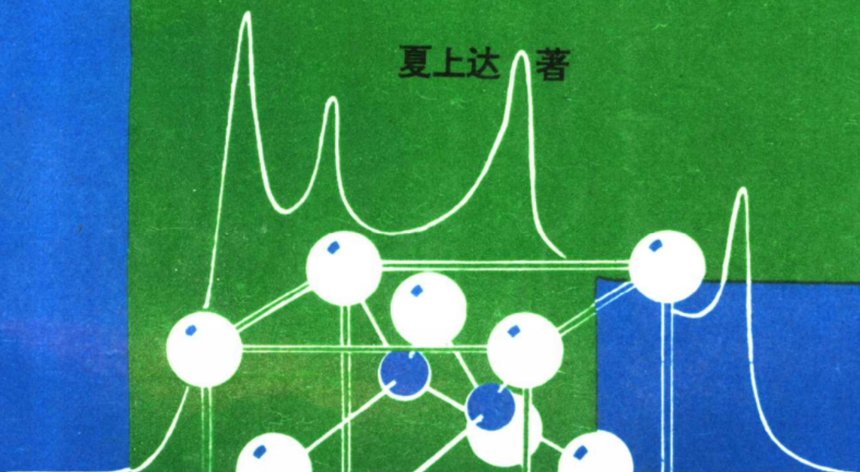
群论与光谱

夏上达 著



科学出版社

封面设计：刘乃康

群 论 与 光 谱

夏 上 达　编著

科 学 出 版 社

1994

内 容 简 介

本书以应用群论的方法和成果为目的来阐述群论和光谱。内容除有限群及其表示、李群基础、群论在量子力学中的应用原则外，还讨论了拉卡群和代数、分子点群、晶体点群和空间群，以及它们分别在复杂原子光谱、晶场光谱和波谱、晶体光谱中的应用。讨论了这些光谱所涉能级、谱强和选择律、谱形等及其分析方法。

本书叙述注重概念、方法、数学和物理概念的密切联系，强调物理概念的准确性。不仅旨在正确理解和使用已有的各种分析方法、群论和张量算符表册，而且也为进一步学习各种光谱理论奠定必要的基础。除部分内容可用为有关专业研究生或高年级大学生的群论教材外，对象主要是物理、化学、材料科学、光学等领域中从事各种光谱、波谱、乃至核谱工作的实验和实际工作者。

群论与光谱

夏上达 编著

责任编辑 刘洪楷 周 华 金少刚

科学出版社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

吉林省科技印刷厂印刷

*

1994年6月第一版　　开本：850×1168 1/32

1994年6月长春第一次印刷　　印张：14.375

印数：0001－2000　　字数：322 000

统一书号：ISBN 7－83－004354－5/0·753

定价：14.50元

序

中国科学技术大学物理系夏上达教授从事教学与科研有年。他的科研专长在固体发光学。以在科研教学中积累的心得，他编著了《群论与光谱》一书。这是他从事固体光谱(特别是晶场光谱)多年的理论分析研究的结晶。

这本书是运用群论的方法及其研究成果阐述群论与光谱这一学科，重点放在基本概念、方法和理解使用，注意到数学语言和物理概念的密切联合，强调物理概念的正确性。

群论原出于数学的一支，但当它一经与物理学或其它学科相结合，它的效用于是扩大了。群论的数学本身也有所发展。

群论的应用主要开发已知的对称性，可以简化数值计算之繁，转而能从中获得明确的定性结论。所有原子、分子现象都属此范畴。光谱是原子、分子运动的表示之一种，光谱学自是群论用武之地。

说来群论闯入光谱学中也不算迟。在 Condon 和 Shortley合著的《原子光谱理论》书中说了一段小故事：1928 年狄喇克(Dirac)在普林斯顿作一次学术报告，题为“自旋变量与能量交换”，怀尔(Weyl)提出问题说：“报告人曾说不用群论可推导出这些结果来的”。狄喇克回答说：“我得出的结论确没有用前所已知的群论概念啊”。这是群论上的名言：“没有群论却有了群论”。

现在不单在核外物理中运用群论，就在核物理领域内运用量子力学时，也有群论的足迹。这是学科与学科之间相结合从而产生新学科的必然结果。科学的发展没有终止之日。宇宙不灭，科学发展无终结。

谨以此语写于《群论与光谱》书端以为序。

钱临照

1991.4.9

前　言

群论和群表示论作为描述和体现物质系统对称性的数学工具，近几十年来已广泛深入地融合应用于物理学和化学，特别是描述物质微观结构和微观运动规律的量子理论中。因而，掌握群论的概念、方法和已有成果，已经成为广泛而迫切的需求，高等院校有关专业也已将群论列为研究生必修课或高年级学生的选修课。不难想像：由于近代科学中各种各样的"谱"常常就是微观"量子性"的直接反映，所以，群论对各种谱学尤为重要、甚至不可或缺；反过来，对于谱的分析研究也是群论应用的典型领域。光谱就是一个突出的例子。

作者在中国科技大学物理系研究生班、高年级专业班和其它场合多次讲授过群论以及群论对光谱的应用，并作为固体光学专业教师与主要从事实验光谱学研究的同事们密切配合，从事过固体光谱(特别是晶场光谱)的多年理论分析研究。本书是在这些教学和科研体验的基础上写成，尝试以应用群论方法和成果为目的来阐述群论和光谱。因而，叙述力求做到概念和方法清晰、数学和物理联系密切而准确，并引向正确理解和使用已有的群论和张量算符表册，也希望能提供一个进一步学习各种光谱理论的基础。书中对于篇幅较大的证明，均标以<证明>和<证完>将其限定框划出来，以便读者选择阅读。对初学者建议先略去证明不看。

本书假定读者已学过量子力学和原子物理，也学过一些线性代数。头两章主要介绍有限群及其表示，并以关于水分子的正则振动的较详细分析作为它们在(经典)物理学中应用的典型示例。第三章通过延伸量子力学角动量理论，初步介绍李群、李代数基础概念并以球对称群为例。[1]写这一章，一方面意在讲一点连

1) 关于角动量和第四章第五节的球张量理论本身的某些部分，凡是量子力学教程一例如[3]已讲过的，都避免重复并注意了衔接。

续群初步，一方面是为了给第五章作个准备。凡是对李群及第五章不感兴趣的读者，可以只从第三章的举例中了解到群 $SO(3)$、群 $SU(2)$的有关定义及它们的关系，就可没有困难的阅读第四章，以了解群表示论在量子力学中的应用原则，从而完成关于群论、群表示论及其应用原则这些基本内容的学习。

本书其余各章分别介绍复杂原子、分子和络离子、晶体的光谱及群论在其中的应用，读者可选择使用。第五章讲拉卡群和拉卡代数对分析复杂原子光谱的应用，引向正确理解和使用文献[9]关于 l^N 组态的光谱系数表；第六章用量子化学中习惯的熊夫利斯符号讲分子点群及其表示。第七章讲晶场光谱和分子光谱。重点在晶场光谱，用到了第五、六章，并对谱的各方面作了较详细分析，也介绍了常用的几种不同表象；第八章讲晶体点群和空间群（用了国际符号并介绍了它与熊夫利斯符号的关系）。这章内容介于晶体学和物理学之间，通常的固体物理书讲了一点，但科研中尚嫌不足，故予以补充并单列一章。第九章讲空间群表示和晶体谱，本章没有引入一般的“分导表示”、“诱导表示”概念，“允许表示”概念的引入也比较直接了当。本章还分别以 2 维的一个点式群和一个非点式群为例，把空间群的完整表示（而不只是“小表示”）的结构和特点显示出来。除讲了空间群表示对电子能带和格波的应用外，也介绍了时间反演不变所引入的附加简并等问题。

因撰稿时间不够充分，如有疏漏之处，敬请读者不吝指正。

作者诚挚感谢中国科学院长春物理研究所“激发态物理”开放实验室和钱临照教授、徐叙瑢教授、许少鸿教授及虞家琪教授等对本书出版的大力支持和积极推荐。我的同事楼立人同志对本书初稿提出了许多宝贵的意见，我的研究生段昌奎在校定此书中做了许多工作。科学出版社长春编辑室的赵书云同志在此书出版中也给于很大支持。在此一并致谢。

夏上达

一九九一年五月

引　言

客观物质世界复杂多变的现象总是遵循某些基本的规律，从而在其较基本的层次上表现出某些简单性和统一性。这和各种各样的对称性有着深刻的内在联系。就物理学而言，所谓一个物理系统具有某种对称性，通常指该系统的哈密顿量在某种变换(称为对称变换)下具有不变性。一类这种对称变换的集合，常给出数学上的一个(对称变换)群，群论就研究这个集合。因而群论是研究系统对称性质的数学工具。根据群论、特别是群表示论，可以导出对系统的各种定性和定量的结论。这些结论是可靠的，只要所依据的对称性是可靠的。这些结论也是充分一般的，即和该系统的动力学细节无关。同时，对这种对称性的认识也可大大简化有关动力学方面的分析和计算，这对于复杂体系的研究显得尤为重要。

特别在微观物理中，由于研究对象是较为基本的微观物理系统，它们具有更为广泛和一般的对称性。例如所有的电子就其本性来说都是全同的，所有的氧原子亦然，它们是组成各种宏观物体的"基元"。这就给对称性的应用带来更多机会，使对称性的研究更为重要，更富效益；另方面，量子物理学比经典物理学更为复杂，特别是对于复杂微观系统更须应用对称性来简化处理；再者，微观物理正处于探索未知领域(例如更基本的物质结构层次)的前沿，应用已确立或试探中的对称性作为依据，利用群论来帮助探索基本规律等，业已证明是非常有效的。具体而言，例如：

一、根据对称性来判断和分类标志所研究系统的基本物理量，如守恒力学量，定态波函数。

二、判断过程始末态关系，如选择定则。

三、判断相关物理过程间关系，例如光吸收中圆偏和线偏振光强之比。

四、简化动力学计算，如用所谓对称化匹配波函为基约减需对角化的哈密顿矩阵的维度。

五、在基本粒子研究中探索基本运动方程，分类和预言粒子等。这些都具体说明了上面的论述。

光谱是微观系统（特别是原子、分子、晶体中的电子和原子）在由电磁力主宰的微观能态之间发生量子跃迁时所涉光子的能谱，因而是这些微观能态的直接反映，是用以研究物质微观结构的有力手段。特别是技术上广泛应用的光学材料和光谱分析技术，更离不开光谱的研究。而如上所述，微观状态和过程的研究非常地依赖于群论的应用（例如分子和晶体中电子态的标志就是点群和空间群表示符号，一般量子力学教程没有讲到），所以群论和光谱的关系非常密切。一般接触各种光谱，乃至波谱、能谱、核谱的实验或实际工作者都会有深刻的感受。

本书以应用群论的方法和成果为目的来阐述群论和光谱。除群论和群表示论基础外，重点在原子、络离子、分子和原子簇、固体中的电子态、声子态及有关光谱。

目　录

第一编　群论和群的表示论基础

第一章　群的基本概念和有限群

本章介绍群的各种基本概念。这些概念对于有限群和连续群都是基本的。但本章在引入它们时,大多是就有限群情况来表述的。

第一节　群的定义和举例

本节引入群的定义和有关概念,同时举一些简单的例子。

一、群的定义

群 G 是若干元素 g_i $(i=1,2,\cdots)$ 的集合,在这些元素间定义了乘法运算并满足以下四个条件:

1. 封闭性　集合中任意两元素 g_i 和 g_j 的乘积(可以是同一元素的自乘)仍是此集合内一个确定的元素:

若 $g_i \subset G$, $g_j \subset G$,必有 $g_i g_j \subset G$

上式中用了符号 $A \subset B$ 表示"A 属于 B"。

2. 结合律　若 $g_i, g_j, g_k \subset G$

则 $g_i(g_j g_k) = (g_i g_j)g_k$

3. 有恒元 $E \equiv g_1$ 对任意群元 $g_i \subset G$ 均有

$$Eg_i = g_i E = g_i \tag{1.1}$$

4. 均有逆元　对任意群元 $g_i \subset G$ 存在其逆元 $g_i^{-1} \in G$ 使

$$g_i^{-1} g_i = g_i g_i^{-1} = E \tag{1.2}$$

式(1.2)表明逆元是相互的。可证这样定义的恒元是唯一的,元素 g_i 的逆元 g_i^{-1} 也是唯一的。

一般言,群元乘积不可对易。若对任意 $g_i, g_j \subset G$ 有

$$g_i g_j = g_j g_i \tag{1.3}$$

则该群 G 称为阿贝尔群(Abelian)。

元素数目有限的群称为有限群,元素的数目 h 称为有限群的阶。元素数目无限的群称为无限群,如果其元素可用一组连续参数描写,则称连续群。

如果一个有限群可写成如下 n 个元素的集合

$$G = \{E, R, R^2, \cdots R^{n-1}\} \tag{1.4}$$

其中

$$E = R^n \tag{1.5}$$

则称 G 为 n 阶循环群。循环群一定是阿贝尔群。

二、群的举例

群元素的物理意义多种多样,相应的群元乘法的定义也形形色色。

例如,n 个复数

$$e^{i2\pi m/n} \quad (m = 1, 2, \cdots n) \tag{1.6}$$

可给出 n 阶循环群,群元乘法就是复数乘法,恒元是 1;所有整数可给出无限(可列)群,整数加法为群乘法,恒元为 0;全部复数可给出连续群,复数加法为群乘法,恒元为 0;n 维矢量通过矢量加法(定义为群乘法)也给出一连续群。

现代物理学中应用较普遍的是变换操作(标符,矩阵)作为群元的群,群元的乘积定义为相继变换。例如,n 个客体排列次序的变换给出置换群 S_n;自然界三维空间的全部旋转构成的连续群 R_3 和由空间反演 $\hat{i}$ 形成的二阶群 $C_i = (E, \hat{i})$ 描述原(离)子的空间对称性;由有限个旋转和反演(或面反映 $\hat{\sigma}$)形成的分子点群描述分子(或原子簇)的空间对称性,有限点群和晶格平移联合给出的空间群描述晶体空间结构的对称性。这些都是本书讨论的重点;此外,相对论四维时空中旋转变换的罗伦兹(Lorentz)群,描述各种抽象空间变换的么正矩阵(连续)群等对于核和基本粒子物理的研究早有应用。而某些 n 维么正连续群,例如拉卡(Racah)定义

的群，对于复杂原（离）子的量子态和光谱的应用已日益普及，本书也要介绍拉卡群和代数的这种应用。

三、有限群的乘法表

可以将有限群元素的乘积排列成群的乘法表，表中的元素是其所在行左侧的元素和所在列顶上元素的乘积，如表 1.1 和表 1.2 所示。表 1.1 的群是四阶循环群 $C_4=(\hat{E},\hat{C}_4,\hat{C}_4^2,\hat{C}_4^3)$，其中 $\hat{C}_4$ 是绕某轴 $\mathbf{C}_4$ 转 $2\pi/4=\pi/2$ 的旋转；表 1.2 的群是四阶群 $C_{2v}=(\hat{E},\hat{C}_2,\hat{\sigma}_v,\hat{\sigma}_v')$，其中 $\hat{\sigma}_v$ 和 $\hat{\sigma}_v'$ 分别是对于面 σ_v 和 σ_v' 反映。这些轴和面如图1.1 所示。这两个表是不同的，并且是四阶群仅可能有的两种乘法表。当然，群元的意义可以改换。例如表 1.1 中的 $\hat{C}_4$ 可换成虚数 i，表 1.2 中的 $\hat{C}_2$ 和 $\hat{\sigma}_v$ 可分别换成空间反演 $\hat{i}$ 和时间反演 $\hat{\tau}$ 等。群元意义或符号的改换不影响乘法表，即不改变群的结构和性质。

表 1.1　群 C_4 的乘法表

	$\hat{E}$	$\hat{C}_4$	$\hat{C}_4^2$	$\hat{C}_4^3$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_4$	$\hat{C}_4^2$	$\hat{C}_4^3$
$\hat{C}_4$	$\hat{C}_4$	$\hat{C}_4^2$	$\hat{C}_4^3$	$\hat{E}$
$\hat{C}_4^2$	$\hat{C}_4^2$	$\hat{C}_4^3$	$\hat{E}$	$\hat{C}_4$
$\hat{C}_4^3$	$\hat{C}_4^3$	$\hat{E}$	$\hat{C}_4$	$\hat{C}_4^2$

表 1.2　群 C_{2v} 的乘法表

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$
$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$

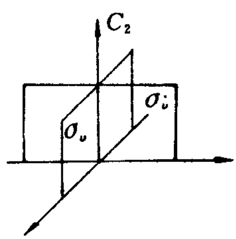


图 1.1　群 C_{2v} 的对称轴和反映面

不难看出乘法表的任何一行(或列)有如下特点:

1. 没有任何两元素相同:

$\because\ g_1 \neq g_2 \qquad \therefore g_i\, g_1 \neq g_i\, g_2$

2. 不同于其它行(或列):

$\because\ g_1 \neq g_2 \qquad \therefore g_1\, g_i \neq g_2\, g_i$

3. 重排了全部群元素:

即
$$g_i\, G = \{g_i\, g_1, g_i\, g_2, \cdots g_i\, g_h\} \tag{1.7}$$
重排了 G 中元素。类似地,
$$G\, g_i = \{g_1\, g_i, g_2\, g_i, \cdots g_h\, g_i\} \tag{1.8}$$
和
$$G^{-1} = \{g_1^{-1}, g_2^{-1}, \cdots g_h^{-1}\} \tag{1.9}$$
也都重排了 G 中的元素。

四、有限群的生成元

有限群中任一元素作适当幂次的自乘总可以得到恒元 E (否则群的阶不可能是有限的),即
$$R^n = E \tag{1.10}$$
这最低整幂次 n 称为群元 R 的阶。

有限群的每个群元素都可表为尽可能少的几个群元素(生成元)及其幂的乘积。一个群的一组生成元的选择不是唯一的。但因其个数要尽可能少,故这组生成元中的任一生成元不能再用其它生成元的乘积表示。这些生成元满足的基本关系称为"生成关系"。

例如:群 C_4 的生成元是 $\hat{C}_4$,满足 $\hat{C}_4^4=\hat{E}$。群 C_{2v} 的生成元可选为 $\hat{C}_2$ 和 $\hat{\sigma}_v$,满足 $\hat{C}_2^2=\hat{\sigma}_v^2=(\hat{C}_2\hat{\sigma}_v)^2=\hat{E}$,或 $\hat{\sigma}_v'$和 $\hat{\sigma}_v$,满足 $\hat{\sigma}_v'^2=\hat{\sigma}_v^2=(\hat{\sigma}_v'\hat{\sigma}_v)^2=\hat{E}$。又如群 $C_{3v}=\{\hat{E},\hat{C}_3,\hat{C}_3^2,\hat{\sigma}_v^{(1)},\hat{\sigma}_v^{(2)},\hat{\sigma}_v^{(3)}\}$ 的生成元可选为 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{\sigma}_v^{(1)}$,满足 $\hat{C}_3^3=\hat{\sigma}_v^{(1)^2}=(\hat{C}_3\hat{\sigma}_v^{(1)})^2=\hat{E}$ 等等,这个群的对称轴和反映面的投影如图 6.5 所示。更多的例子可见第六章等。

就变换算符群 G 的应用而言,若物理系统对于群 G 的生成元

是变换不变的，则对于群 G 的所有元素都是不变的，即群 G 是该系统的对称变换群。

第二节　群的各种子集

本节首先介绍群的子集及其乘积的一般概念，然后讨论共轭元素类，子群及其陪集等几种子集。

一、子集、复元及其乘积

1. 子集是群 G 的部分元素的集合，其中元素的排列次序无关紧要。集合中元素的个数可以小至 1 (如恒元 E)，也可以大至群 G 的阶 h (这时子集就是群 G 本身)。

两子集相等 $A=B$ 意味着 $A\subset B$ 及 $B\subset A$。

子集 $A=\{a_1, a_2, \cdots a_n\}$的逆

$$A^{-1}=\{a_1^{-1}, a_2^{-1}, \cdots a_n^{-1}\} \tag{1.11}$$

复元 (Complex) A 就是子集 A，但强调其整体性，即作为一个元素看待。

2. 子集 $A=\{a_1, a_2, \cdots a_n\}$ 和 $B=\{b_1, b_2, \cdots b_m\}$的乘积

$$A\cdot B=\{\cdots a_i\, b_j \cdots\} \quad 其中 \begin{cases} i=1, 2\cdots n \\ j=1, 2\cdots m \end{cases} \tag{1.12}$$

而子集 A 和 B 的内积($A\cdot B$)则是乘积 A · B 中不同元素的集合，即子集 $A\cdot B$ 中多次出现的元素只取一次[1)]。

于是，前节讨论乘法表时提到的关系 (1.7) 和 (1.8) 可用复元(或子集)的乘积写为：

$$G=g_i\, G=G\, g_i=(G\cdot G) \qquad (当\ g_i\in G) \tag{1.13}$$

上式中乘积 $g_i\, G$ 这种写法不会引起混淆，因将它理解为 $g_i\cdot G$ 或 $(g_i\cdot G)$ 均一样。但 $(G\cdot G)$ 则只能是内积，而许多书也写成 GG，要注意其准确含意。

---

1) 许多书在论及 $A\cdot B$ 或 $(A\cdot B)$ 时均写为 AB，注意不要混淆。

二、共轭元素和类

1. 共轭元素

设 $g_i, g_j \subset G$，则 $g_k = g_j\, g_i\, g_j^{-1}$ 与 g_i 互为共轭元素。与 g_i 共轭的元素一般不止一个，显然它们之间也互相共轭。所有互共轭元素有某些相同的性质，例如有相同的阶，作为转动算符时有相同的转角、互为相似变换算符等。

2. 群的类

群 G 中互相共轭的元素的一个完全集合称为群 G 的一个类。例如 g_i 所属的类可写为

$$C_i = \{ g_j\, g_i\, g_j^{-1} \} \tag{1.14}$$

其中 g_j 取遍群 G 全部元素，C_i 中多次出现的元素只取一次。若对某个 g_j 有 $g_k = g_j\, g_i\, g_j^{-1}$，则这个类也可以 g_k 为代表，即标为 C_k。

有公共元素的两类必全同，即不同的类不相交。

显然，若 $g_l \subset G$，则

$$g_l\, C_i\, g_l^{-1} = C_i \tag{1.15}$$

显而易见，任何群中恒元 E 自成一类，阿贝尔群中各元素均自成一类。

例如，群 C_{2v} 中的 $\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}_v{}'$ 各成一类；群 C_4 中的 $\hat{E}$，$\hat{C}_4, \hat{C}_4^2, \hat{C}_4^3$ 也各成一类；而群 C_{3v} 中有三类：$\hat{E}, 2\hat{C}_3, 3\hat{\sigma}_v$。更多的例子可见第六章等。

3. 类的乘积

类的乘积用子集的乘积而非内积定义，它由完全的类组成：

$$\begin{aligned} C_a \cdot C_b &= \{ a_1\, a_2 \cdots a_n \} \cdot \{ b_1\, b_2 \cdots b_m \} \\ &= \{ a_1 b_1, a_1 b_2, \cdots a_1 b_k \cdots a_n b_m \} \qquad (1.16) \\ &= \sum_{\alpha} a_{ab}^{\alpha} C_{\alpha} \qquad (1.17) \end{aligned}$$

其中 a_{ab}^{α} 是非负整数，求和遍及群的所有类。即群 G 的类的乘积

$C_a \cdot C_b$ 由群 G 中每一类 C_α 乘以相应的出现次数 a_{ab}^{α} 拼集而成。

<证>　设　$a_l\, b_k \subset C_a \cdot C_b$ ，$g_i \subset G$

则
$$g_i\,(a_l\, b_k) g_i^{-1} = (g_i\, a_l\, g_i^{-1})(g_i\, b_k\, g_i^{-1})$$
$$= a_m\, b_n \subset C_a \cdot C_b$$

亦即，和 $(a_l\, b_k)$ 同类的元素全在 $C_a \cdot C_b$ 中；

又若 $a_\alpha\, b_\beta = a_l\, b_k$ 但 $a_\alpha \neq a_l$，$b_\beta \neq b_k$ 即在 $C_a \cdot C_b$ 中元素 $(a_l\, b_k)$ 又以 $(a_\alpha\, b_\beta)$ 形式再次出现，则
$$g_i\,(a_\alpha\, b_\beta) g_i^{-1} = (g_i\, a_\alpha\, g_i^{-1})(g_i\, b_\beta\, g_i^{-1})$$
$$= a_\mu\, b_\nu \subset C_a \cdot C_b$$

且 $a_m\, b_n = a_\mu\, b_\nu$　但 $a_m \neq a_\mu$，$b_n \neq b_\nu$

亦即 $(a_\alpha\ \ b_\beta)$ 在 $C_a \cdot C_b$ 中出现几次，它所属的类也出现几次。

三、子群和陪集

1. 子群

若群 G 的一个子集 H 在原乘法规则下亦构成群，则 H 称为 G 的子群。
恒元 E 和群 G 自身是群 G 的平庸子群，常不计。

例如，群 C_{3v} 有如下子群：

群 $C_3 = \{\hat{E}\ ,\hat{C}_3\ ,\hat{C}_3^2\}$　　群 $C_v^{(1)} = \{\hat{E}\ ,\hat{\sigma}_v^{(1)}\}$

群 $C_v^{(2)} = \{E\ ,\hat{\sigma}_v^{(2)}\}$ 等

2. 陪集

1）设 $g_i \neq E$ 是群 G 的元素但不是其(n 阶)子群 H 的元素，则
$$g_i H = \{g_i\ ,g_i\, h_2\ ,\cdots\ g_i\, h_n\} \tag{1.18}$$
称为 H 的左陪集。左陪集 $g_i H$ 也是一个 n 元素子集，但非一个子群，因它不含恒元 E。

因 $(g_i\, h_\alpha)H = g_i' H = g_i\,(h_\alpha H) = g_i H$，故 $g_i H$ 也可以 g_i' 为代表，即写为 $g_i' H$，其中 $g_i' = g_i h_\alpha$ 是 $g_i H$ 中的任一元素。

$g_i H$ 不含 H 的任何元素，即 $g_i H$ 和 H 完全不相交。否则，设 $g_i h_\alpha = h_\beta$，则 $g_i = h_\beta h_\alpha^{-1} \in H$，和假设矛盾。

2）设 $g_j \in G$ 但 $g_j \notin H$ 且 $g_j \notin g_i H$，则类似可证左陪集 $g_j H$ 既和 H 不相交，也和 $g_i H$ 不相交；… 这样划分下去，必将群 G 的元素正好分完。否则，设剩下一个群元 g_h，它不在 H 和上述左陪集中，而左陪集 $g_h H$ 的其余元素又必须在上述这些子集中，即和它们相交，与上述结论矛盾。

所以，群 G 可表为 H 及其各不同左陪集之和：

$$G = H + g_i H + g_j H + \cdots \tag{1.19}$$

若群 G 为 h 阶有限群，则上述和必含有限 m 项，且

$$m = h/n \tag{1.20}$$

称为子群 H 的指数（拉格朗日定理）。

3）类似的，可定义子群 H 的右陪集

$$Hg_i = \{ g_i, h_2 g_i, \cdots h_n g_i \} \tag{1.21}$$

上述讨论仍然成立。

注意，一般而言，陪集 $g_i H \neq H g_i$ (1.22)

4）例： 群 $C_{3v} = C_3 + \hat{\sigma}_v^{(1)} C_3$

$$= \{ E, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2 \} + \{ \hat{\sigma}_v^{(1)}, \hat{\sigma}_v^{(2)}, \hat{\sigma}_v^{(3)} \}$$

群 $C_{3v} = C_v + \hat{C}_3 C_v + \hat{C}_3^2 C_v$

$$= \{ \hat{E}, \hat{\sigma}_v^{(1)} \} + \{ \hat{C}_3, \hat{\sigma}_v^{(3)} \} + \{ \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_v^{(2)} \}$$

更多的例子可见第六章等。

3. 正规（不变）子群及其商群

1）正规子群　若对一切 $g_i \in G$，子群 H 的左右陪集相等

$$g_i H = H g_i \tag{1.23}$$

则子群 H 称为群 G 的正规子群。注意，虽然阿贝尔群的所有子群均满足上式，但上式并不要求 g_i 和子群 H 的元素 h_α 对易，因为式（1.23）意味着

$$g_i h_\alpha = h_\beta g_i \tag{1.24}$$

其中 h_α 和 h_β 均属于子群 H，但可以不相同。

式(1.23)可改写为:

$$g_i H g_i^{-1} = H \tag{1.25}$$

它表明,正规子群 H 中任一元素 h_α 在群 G 中的整类元素都在 H 中(但不一定在 H 中仍属同类,因为 g_i 可能不在 H 中)。这一性质和定义式(1.23)是等价的。

例如:群 C_3 是群 C_{3v} 的正规子群,但群 C_v 只是群 C_{3v} 的子群而非正规子群;群 $C_2=(\hat{E}\ ,\hat{C}_2)$ 是群 C_{2v} 的正规子群等。

2)商(补)群

将群 G 的正规子群 H 及其陪集均视为复元,按复元内积定义复元间的乘法,则所有这些复元的集合构成群 G/H,称为群 G 关于不变子群 H 的商群:

$$\begin{aligned} G/H &= \{H, g_i H\ , g_j H, \cdots\} = \{E\ , g_i\ , g_j\ , \cdots\}H \\ &= \{H, Hg_i\ , Hg_j, \cdots\} = H\{E, g_i\ , g_j, \cdots\} \end{aligned} \tag{1.26}$$

这些复元的集合确实构成群。因为,按复元内积,有:

$$H(g_i H) = H(Hg_i) = Hg_i = g_i H$$

$$(g_i H)(g_j H) = (g_i H)(Hg_j) = g_i(Hg_j) = (g_i g_j)H$$

$$(g_i H)(g_i^{-1} H) = (g_i H)(Hg_i^{-1}) = g_i(Hg_i^{-1}) = (g_i g_i^{-1})H = H$$

表明复元相乘仍为集合内一复元,H 为单位复元,每复元的逆也在集合内。复元内积也满足结合律。

例如:群 C_{3v} 有商群 $C_{3v}/C_3=\{C_3, \hat{\sigma}_v^{(1)}C_3\}$。如前所述,这个商群的元素—陪集 $\hat{\sigma}_v^{(1)}C_3$ 也可写为 $\hat{\sigma}_v^{(2)}C_3$ 或 $\hat{\sigma}_v^{(3)}C_3$。这个陪集是三个反映的集合,可用其中任何一个作为代表。

第三节　直接乘积群

本节将讨论的直乘群概念可以简化对某些群的研究,也可用以扩大已知的群。

一、定义

设群 H 和群 K 是群 G 的两个子群，而且

1. 群H 和群 K 元素可对易：

若 $h_i \in H$，$k_j \in K$，则 $h_i k_j = k_j h_i$ (1.27)

2. 群G 的每个元素都可唯一的写成上述乘积：

若 $g_\mu \in G$，则 $g_\mu = h_i k_j = g_{ij}$ (1.28)

则称群 G 是群 H 和群 K 的直乘群：

$$G = H \times K \tag{1.29}$$

例如 $C_{2h} = \{\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{i}, \hat{\sigma}_h\}$

$$= C_2 \times C_i = \{\hat{E}, \hat{C}_2\} \times \{\hat{E}, \hat{i}\}$$

其中 $\hat{\sigma}_h$ 是对垂直于轴 C_2 的平面 σ_h 的反映。

二、性质

不难证明：

1. 群H 和群 K 只有唯一的公共元素 E (恒元)，否则 g_μ 的表式(1.28)不是唯一确定的(可用反证法)。

2. 群H 和群 K 都是群 G 的正规子群。

3. 群G 元素的乘积

$$g_{ij} g_{lm} = (h_i h_l)(k_j k_m) \tag{1.30}$$

4. 元素 g_{ij} 在群 G 中所属的类等于 h_i 在群 H 中所属的类和 k_j 在群 K 中所属的类的乘积。

5. 有限群 G 的阶(或类数)等于群 H 的阶(或类数)乘以群 K 的阶(或类数)。

因而，研究清楚了群 H 和群 K，则其直乘群 G 的性质也就清楚了。反之，通过直乘可以把群扩大。例如对于球对称系统，分别研究了三维旋转群 R_3 和反演群 C_i，可以得到旋转反演对称群：

$$R_{3i} = R_3 \times C_i \tag{1.31}$$

第四节 群的同构和同态

群的同构和同态是群间关系的重要概念，也是下章群表示论

的基础。本节引入有关定义和定理。

一、同构

若群 G'的元素 g_α'，g_β'，… 和群 G 的元素 g_α，g_β，… 按某种规律一一对应（$g_\alpha' \longleftrightarrow g_\alpha$，$g_\beta' \longleftrightarrow g_\beta$，…）其乘积 $g_\alpha' g_\beta'$… 也按同一规律和 $g_\alpha g_\beta$… 对应（$g_\alpha' g_\beta' \longleftrightarrow g_\alpha g_\beta$…），则称群$G'$和群$G$同构（$G' \approx G$）。

例如　群 $C_4 = \{\hat{E}, \hat{C}_4, \hat{C}_4^2, \hat{C}_4^3\} \approx \{1, i, -1, -i\} =$ 群 A_4

　　　群 $C_i = \{\hat{E}, \hat{i}\} \approx \{\hat{E}, \hat{\sigma}_h\} =$ 群 C_{1h}

同构群有相同的阶和乘法表，群的性质完全相同。

二、同态（准同构）

若群G'的元素 g_α'，g_β'，… 和群 G 的元素 $g_{\alpha i}$，$g_{\beta i}$，… 按某种规律存在一多对应（$g_\alpha' \leftarrow g_{\alpha i}$，$g_\beta' \leftarrow g_{\beta j}$，其中$i$，$j = 1, 2, \cdots n$），而且其乘积间也按同一规律存在一多对应（$g_\alpha' g_\beta' \leftarrow g_{\alpha i} g_{\beta j}$），则称群 G'和群 G 同态，群 G'同态于群 G（$G' \sim G$），群 G'是群 G 的同态映像（建议记为$G' \leftarrow G$）。

由于群 G 的 n 个元素 $g_{\alpha i}$映射于群 G'的同一元素 g_α'，这种映射只反映了群 G 的部分性质。

三、同态定理

若 $G' \sim G$，则与 G'的恒元对应的群 G 中 n 个元素的集合 N 构成群 G 的不变子群（称为同态核），且 $G' \approx G/N$。

反之亦然。

此定理请自行证明。由此可知，除群 G'的恒元对应于群 G 的不变子群 N 以外，群 G'的其它每个元素都唯一的对应于群 G 中 N 的一个陪集。由于商群 G/N 中两个元素的乘积是两个 n 元子集的内积，所以 n^2个（$g_{\alpha i} g_{\beta j}$）中只有 n 个是不同的，它们给出另一陪集（或子群 N）而对应于群 G'的一个元素（$g_\alpha g_\beta$）。

< 例 > 群$C_i \approx R_{3i}/R_3$ 意味着所有旋转都映射为 E。

群 $R_3 \approx R_{3i}/C_i$ 意味着各旋转 $\hat{R}$ 和对应的非真旋转 $\hat{R}\,\hat{i}$ 两者都映射为该旋转 $\hat{R}$。

若已知集合 G 为群，同时，定义了元素乘法的元素集合 G' 和 G 的上述一一(或一多)对应关系能成立，则可推知 G' 亦为群，并且同构(或同态)于群 G。

第五节　群函数和群代数

群函数和群代数在连续群中特别重要，在有限群中也是有用的。本节就有限群情况引入它们。

一、群函数

设对群 G 的每个元素 g_i，都有一个确定的复数或实数 $F(g_i)$ 与之对应，则这些 $F(g_i)$ 的集合 $F(G)$ 称为群函数。群函数可以是标量函数，矢量函数，矩阵函数等。

对有限群，群函数只有有限 h 个取值，可如下定义其平均值 $\overline{F}(G)$:

$$\overline{F}(G) = \frac{1}{h}\sum_{g_i \subset G} F(g_i) \tag{1.33}$$

它具有如下性质:

1. 若 $F(G) \geqslant 0$，但不恒等于 0，则

$$\overline{F}(G) > 0 \tag{1.34}$$

2. 若 $F(g_i) \equiv 1$，则 $\overline{F}(G) = 1$ $\quad$ (1.35)

3. 线性性:

$$\overline{aF_1(G) + bF_2(G)} = a\overline{F_1(G)} + b\overline{F_2(G)} \tag{1.36}$$

4. $$\overline{F(G)} = \frac{1}{h}\sum_{g_j \subset G} F(g_i g_j) = \frac{1}{h}\sum_{g_j \subset G} F(g_j g_i)$$

$$= \frac{1}{h}\sum_{g_i \subset G} F(g_i^{-1}) \tag{1.37}$$

二、群代数

数学中,如果定义了矢量乘积的线性矢量空间对此矢量乘积是封闭的,则称此线性空间为代数。我们可以类似地定义有限群的群代数。

把一个 h 阶有限群 G 的群元素 g_i 作为一个 h 维线性空间的基矢(自然基),则一切下列形式的群元素的复线性组合的集合定义一个线性空间:

$$X=\sum_{g_i \subset G} F(g_i)g_i \tag{1.38}$$

其中 $F(g_i)$是群 G 的复函数 $F(G)$的值,并要求上式的加法求和满足线性法则。再定义其中两个矢量乘积运算为:系数作复数乘积,群元作群元乘积运算。即:

$$XY=[\sum_{g_j \subset G} F(g_j)g_j][\sum_{g_k \subset G} F_1(g_k)g_k] \tag{1.39}$$

$$=\sum_{g_j g_k \subset G} F(g_j)F_1(g_k)g_j g_k \tag{1.40}$$

则不难证明此线性空间关于矢量乘积是封闭的:

设 $g_j g_k=g_i$,则由式(1.40)有:

$$XY=\sum_{g_i \subset G}[\sum_{g_k \subset G} F(g_i g_k^{-1})F_1(g_k)]g_i$$

$$=\sum_{g_i \subset G} F'(g_i)g_i=Z \tag{1.41}$$

式中 $$F'(g_i)=\sum_{g_k \subset G} F(g_i g_k^{-1})F_1(g_k)$$

$$=\sum_{g_j \subset G} F(g_j)F_1(g_i g_j^{-1}) \tag{1.42}$$

是 g_i 的函数,从而 Z 属于此空间。此空间是一种代数,称为有限

群的群代数。

在连续群中有对应的群函数(及其平均值)和群代数的概念，并且是非常重要的。

习　题

1. 下列集合在给定的合成法则下是不是群？为什么？

(1) 在加法下所有实数的集合。

(2) 在乘法下所有实数的集合。

(3) 在加法下所有非负实数的集合。

2. 设H_1和H_2是群G的两个子群，证明H_1和H_2的公共部分也构成群G的一个子群。

3. R和S是群G的任意元素，证明RS和SR属G的同一类。

4. 试证：

(1) 设群G中有一元素σ的阶数为2，则和σ同类的元素的阶数亦为2。

(2) 设群G中只有一个元素σ的阶数为2，则σ和群G的一切元素对易。

5. 若群$G=H\times K$，证明：

(1) 商群G/H与群K同构。

(2) 群G跟群H或群K都同态。

第二章　有限群的线性表示

群表示理论是群论应用于物理学的基础，本章以有限群的表示理论为例阐述群表示论。

第一节　群的线性表示的定义

本节说明群表示的基本定义，包括等价性、幺正性、可约性的定义。

一、群的线性表示

1. 线性算符表示

设$\hat{\Gamma}(G)$是某个n维线性空间L中的线性算符群且它同构(或同态)于群G，则称群$\hat{\Gamma}(G)$是群G的一个n维真实(或非真实)表示。线性空间L称为表示空间，群$\hat{\Gamma}(G)$中对应于群G元素g_α的算符$\hat{\Gamma}(g_\alpha)$称为g_α的表示算符。

算符$\hat{\Gamma}(g_\alpha)$既是定义于空间L的一个线性算符，它对L中任一矢量作用后所得矢量仍在L中。即L对$\hat{\Gamma}(g_\alpha)$是封闭(不变)的。这对于任意α均成立，称L对于群$\hat{\Gamma}(G)$是不变的。

2. 线性矩阵表示

通常，在表示空间L中选定n个线性无关的矢量$\vec{e}_i$ $(i=1,2,\cdots n)$作为一组基矢 (或一个基：a basis)。在算符$\hat{\Gamma}(g_\alpha)$作用下，整个一组基矢 $(\cdots\vec{e}_i\cdots)$变换为新的一组n个矢量$(\cdots\vec{e}_i{}'\cdots)$，其中第$i$个基矢的变化为：

$$\vec{e}_i \xrightarrow{g_\alpha} \vec{e}_i{}' = \hat{\Gamma}(g_\alpha)\vec{e}_i = \sum_{j=1}^{n} \vec{e}_j\,\Gamma_{ji}(g_\alpha) \quad (i=1,2,\cdots n) \tag{2.1}$$

$n\times n$ 个数 $\Gamma_{ji}(g_\alpha)$ 作为矩阵元所给出的矩阵 $\Gamma(g_\alpha)$ 就是在这组基矢中对算符 $\hat{\Gamma}(g_\alpha)$ 的显示描写。由于 $\Gamma(g_\alpha{}^{-1})=\Gamma^{-1}(g_\alpha)$ 必须存在，故 $\Gamma(g_\alpha)$ 是非奇异的、即:

$$\det\ \Gamma(g_\alpha)\neq 0 \tag{2.2}$$

由矩阵 $\Gamma(g_\alpha)$ 的集合 $(\alpha=1,2,\cdots)$ 所构成的矩阵群 $\Gamma(G)$ 就是群 G 的线性矩阵表示,基 $(\cdots\vec{e}_i\cdots)$ 称为这个表示的基。矩阵 $\Gamma(g_\alpha)$ 的迹

$$\chi_\Gamma(g_\alpha)=\sum_{j=1}^{n}\Gamma_{jj}(g_\alpha) \tag{2.3}$$

称为 g_α 在表示 $\Gamma(g_\alpha)$ 中的特征标。

矩阵群本身是自已的一个表示,称为自身表示。

线性算符表示和线性矩阵表示都可用作线性表示的定义。有时线性表示的定义就是线性矩阵表示。

一切群都有一个恒等表示 (全对称表示),在此表示中所有群元 g_α 都对应于 1 (它有时表示单位矩阵)。

二、等价表示

设群 G 的 n 维表示 $\Gamma(G)$ 的表示空间的基 $(\cdots\vec{e}_i\cdots)$ 重新组合为一个新的基 $(\cdots\vec{b}_i\cdots)$:

$$\vec{b}_i=\sum_{j=1}^{n}e_j X_{ji} \tag{2.4}$$

这 $n\times n$ 个组合系数 X_{ji} 给出一个变换矩阵 X。由于新矢量 $\vec{b}_i$ 之间也必须线性无关,因此矩阵 X 是非奇异的 (行列式 $\det X\neq 0$),从而逆矩阵 X^{-1} 也存在。易证群 G 的表示矩阵 $\Gamma(g_\alpha)$ 在新的基 $\vec{b}_i$ 中要相似变换为

$$\bar{\Gamma}(g_\alpha)=X^{-1}\Gamma(g_\alpha)X \tag{2.5}$$

(证) $\vec{b}_i\longrightarrow\vec{b}_i'=\hat{\Gamma}(g_a)\vec{b}_i=\hat{\Gamma}(g_\alpha)\sum_j\vec{e}_j X_{ji}=\sum_{jk}\vec{e}_k\Gamma_{kj}(g_\alpha)X_{ji}$

但由 (2.4)有 $\vec{e}_k=\sum_l \vec{b}_l (X^{-1})_{lk}$

故 $\vec{b}_i=\sum_{jkl} \vec{b}_l (X^{-1})_{lk}\Gamma_{kj}(g_\alpha)X_{ji}$

$$=\sum_l \vec{b}_l [X^{-1}\Gamma(g_\alpha)X]_{li} \tag{2.6}$$

由于表示 $\Gamma(G)$和 $\bar{\Gamma}(G)$的唯一区别是基的选取不同,其表示空间未变,对应的线性算符群 $\hat{\Gamma}(G)$未变,故称为互相等价的表示:

$$\Gamma(G)\simeq\bar{\Gamma}(G) \tag{2.7}$$

因为相似变换不改变矩阵的迹,故两等价表示有相同的表示特征标。即对任意 α 有:

$$\chi_\Gamma(g_\alpha)=\chi_{\bar{\Gamma}}(g_\alpha) \tag{2.8}$$

三、么正表示

若群 G 的线性矩阵表示 $U(G)$的所有表示矩阵都是么正的,即对任意 α 有:

$$U(g_\alpha)^+U(g_\alpha)=1 \quad 或 U(g_\alpha)^+=U(g_\alpha)^{-1} \tag{2.9}$$

则称表示 $U(G)$为群 G 的么正表示。下面证明两个定理。

1. < 麦斯克 (Maschke)定理 > 有限群的任一表示 $\Gamma(G)$ 都有等价的么正表示 $\bar{\Gamma}(G)$。

< 证 >

1) < 引理 > 若 R 是非奇异矩阵,则矩阵 $H=R^+R$ 是厄米的,而且是正定的 (本征值全为正实数);反之亦然。

< 证 >H 显然是厄米的,故由线性代数知,可通过么正相似变换对角化 H 且化成下述形式:

$$U^{-1}HU=(U^{-1}R^+U)(U^{-1}RU)=S^+S$$

故其第 i 个对角元 h_i (即H 的第 i 个本征值)

$$h_i=(U^{-1}HU)_{ii}=\sum_j S^+_{ij}S_{ji}=\sum_j |S_{ji}|^2\geqslant 0$$

显然,仅当 S 的第 i 列元素 S_{ji} 全为 0 (即$\det S=\det R=0$)时上式才等于 0。由于已知 R 非奇异,故 H 正定;反之,若 H 是正定厄米矩阵,即 $h_i=(U^{-1}HU)_{ii}>0$,则可引入一个对角矩阵 $S(|S_{ii}|=\sqrt{h_i})$ 使 $S^+S=U^{-1}HU$,从而 $H=US^+SU^{-1}=(US^+U^{-1})(USU^{-1})=R^+R$ 且$\det R=\det S\neq 0$　证完。

2)引入　$W=\sum\limits_{\alpha}\Gamma(g_\alpha)^+\Gamma(g_\alpha)$　(2.10)

由于所有 $\Gamma(g_\alpha)$非奇异,故 W 是正定厄米的。于是,存在非奇异的 X,它满足

$$W=X^+X \tag{2.11}$$

并使得 $\bar{\Gamma}(g_\alpha)=X\Gamma(g_\alpha)X^{-1}=(X^{-1})^{-1}\Gamma(g_\alpha)X^{-1}$

是么正的(由于 X 非奇,X^{-1}存在):

$\because\ \Gamma(g_\beta)^+W\Gamma(g_\beta)=\sum\limits_{\alpha}\Gamma(g_\beta)^+\Gamma(g_\alpha)^+\Gamma(g_\alpha)\Gamma(g_\beta)$

$=\sum\limits_{\alpha}\Gamma(g_\alpha g_\beta)^+\Gamma(g_\alpha g_\beta)=W$

$\therefore\ \bar{\Gamma}(g_\alpha)^+\bar{\Gamma}(g_\alpha)=[(X^{-1})^+\Gamma(g_\alpha)^+X^+][X\Gamma(g_\alpha)X^{-1}]$

$=(X^{-1})^+\Gamma(g_\alpha)^+W\Gamma(g_\alpha)X^{-1}=(X^{-1})^+WX^{-1}$

$=(X^{-1})^+X^+XX^{-1}=(XX^{-1})=1$　　证毕

2. <定理> 两个等价的么正表示 $\Gamma(G)$和 $\bar{\Gamma}(G)$一定可以用一个么正的相似变换联系起来。

<证> 设$\bar{\Gamma}(g_\alpha)=X^{-1}\Gamma(g_\alpha)X$　(2.12)

且X 非么正,非奇异。

1)引入　$H=X^+X$　(2.13)

由前述引理知它是正定厄米的,故可通过么正矩阵 U 作相似变换而对角化:

$H'=U^{-1}HU$　而$H'_{\mu\nu}=\delta_{\mu\nu}\cdot h_\mu$　$(h_\mu>0)$　(2.14)

2)再引入　$Y=UAU^{-1}$　(2.15)

其中 $\quad A_{\mu\nu}=\delta_{\mu\nu}\cdot a_\mu \quad$ 且 $\quad a_\mu=(h_\mu)^{-1/2}$ (2.16)

则由于 $A^+HA=1$ 而使 XY 是么正的:

$$
\begin{aligned}
(XY)^+(XY) &= Y^+X^+XY=Y^+HY \\
&=(UA^+U^{-1})(UHU^{-1})(UAU^{-1})=U\ (A^+HA)U^{-1} \\
&=UU^{-1}=1
\end{aligned}
$$

3) 现可证明 $(XY)^{-1}\Gamma(g_\alpha)(XY)=\bar{\Gamma}(g_\alpha)$:

由 $\Gamma(G)$ 和 $\bar{\Gamma}(G)$ 的么正性及式(2.13)、(2.12)有:

$$
\begin{aligned}
\bar{\Gamma}(g_\alpha)^{-1}H\bar{\Gamma}(g_\alpha) &= \bar{\Gamma}(g_\alpha)^+X^+X\bar{\Gamma}(g_\alpha)=[X\bar{\Gamma}(g_\alpha)]^+[X\bar{\Gamma}(g_\alpha)] \\
&=[\Gamma(g_\alpha)X]^+[\Gamma(g_\alpha)X]=X^+\Gamma(g_\alpha)^+\Gamma(g_\alpha)X=X^+X=H
\end{aligned}
$$

即 $\quad [H,\bar{\Gamma}(g_\alpha)]=0$

从而式 (2.14)中的 H' 满足: 即 $h_\mu(U^{-1}\bar{\Gamma}U)_{\mu\rho}=(U^{-1}\bar{\Gamma}U)_{\mu\rho}h_\rho$

$$
[H',U^{-1}\bar{\Gamma}(g_\alpha)U]=[U^{-1}HU,U^{-1}\bar{\Gamma}(g_\alpha)U]=U^{-1}[H,\bar{\Gamma}(g_\alpha)]U=0
$$

由此易证,式 (2.16)中的 A 也会满足:

$$
[A,U^{-1}\bar{\Gamma}(g_\alpha)U)]=0
$$

于是,式 (2.15)中的 Y 和 $\bar{\Gamma}(g_\alpha)$ 可对易:

$$
[Y,\bar{\Gamma}(g_\alpha)]=[UAU^{-1},\bar{\Gamma}(g_\alpha)]=U[A,U^{-1}\bar{\Gamma}(g_\alpha)U]U^{-1}=0
$$

故由式 (2.12)得:

$$
(XY)^{-1}\Gamma(g_\alpha)XY=Y^{-1}X^{-1}\Gamma(g_\alpha)XY=Y^{-1}\bar{\Gamma}(g_\alpha)Y=\bar{\Gamma}(g_\alpha)
$$

证毕

由 1 和 2, 对有限群只需研究么正表示和其间的么正相似变换。

< 系 > 若能通过相似变换把所有的表示矩阵都化成实的,则称此表示为实表示。有限群的任一实表示都有等价的实正交表示,两个等价的实正交表示,总可以通过实正交相似变换相联系。

四、可约表示

1. (复习) 线性空间的和

1)空间 L_1 中任意矢量 (包括 0)和 L_2 中任意矢量 (包括 0)之和的集合称为 L_1 和 L_2 之和: $L=L_1+L_2$。例如:直角坐标系 $X-Y-Z$ 中的三维自然空间可写成

$$L_{XYZ}=L_{XY}+L_Z=L_X+L_Y+L_Z$$
$$=L_{XY}+L_{XZ}=L_{XZ}+L_{YZ}=\cdots$$

2）若空间 L 可写成若干子空间 L_i 之和，且其维度 n 为各 L_i 的维度 n_i 之和时，即为直和：$L=L_1\oplus L_2\oplus L_3\cdots$ 例如

$$L_{XYZ}=L_{XY}\oplus L_Z=L_X\oplus L_Y\oplus L_Z$$
$$\neq L_{XY}\oplus L_{XZ}$$

3）若 $L=L_1\oplus L_2$　则称子空间 L_1 和 L_2 在空间 L 中为互补的。

2. 有关表示约化的概念和定义

1）若群 G 的表示 $\hat{\Gamma}(G)$的表示空间 L 不存在关于表示 $\hat{\Gamma}(G)$ 不变的子空间 （0 和 L 自身不计），则称表示 $\hat{\Gamma}(G)$为不可约表示；反之，为可约表示。

2）若可约表示 $\hat{\Gamma}(G)$的每个这种不变子空间都有不变的相补子空间，则称 $\hat{\Gamma}(G)$为完全可约表示。

3）若 $\hat{\Gamma}(G)$完全可约，则可将表示空间 L 写为一对互补的不变子空间的直和 $L=L_1\oplus L_2$ ，于是表示的基分成两个独立的部分$[\cdots\vec{e}_i^{(1)}\cdots;\cdots\vec{e}_j^{(2)}\cdots]$。这两部分各自形成独立的表示空间，不会被任何 $\hat{\Gamma}(g_\alpha)$所混合。于是表示 $\hat{\Gamma}(G)$的矩阵都取统一的准对角形式：

$$\Gamma(g_\alpha)=\begin{bmatrix}\Gamma^{(1)}(g_\alpha) & 0\\ 0 & \Gamma^{(2)}(g_\alpha)\end{bmatrix}\quad(\alpha=1,2,\cdots h)\tag{2.17}$$

即表示矩阵　$\Gamma(g_\alpha)=\Gamma^{(1)}(g_\alpha)\oplus\Gamma^{(2)}(g_\alpha)$　　(2.18)

这种形式的 $\Gamma(g_\alpha)$称为已约表示。这时，$\Gamma^{(1)}(G)$和 $\Gamma^{(2)}(G)$分别为群 G 在空间 L_1 和 L_2 中对应于算符表示 $\hat{\Gamma}(G)$的表示。表示特征标

$$\chi_{\Gamma}(g_\alpha)=\chi_{\Gamma^{(1)}}(g_\alpha)+\chi_{\Gamma^{(2)}}(g_\alpha)\tag{2.19}$$

若上述 $\Gamma^{(1)}(G)$或 $\Gamma^{(2)}(G)$仍是完全可约的，则可继续约化，

直到每一个子表示均是不可约的，称为完全约化表示。这时$\Gamma(G)$为一系列不可约表示$\Gamma^{(i)}(G)$的直和形式。

4）若表示$\hat{\Gamma}(G)$可约而非完全可约，例如不变子空间L_1没有不变补空间，则$\Gamma(g_\alpha)$只能取如下形式

$$\Gamma(g_\alpha)=\begin{bmatrix}\Gamma^{(1)}(g_\alpha) & T(g_\alpha)\\ 0 & \Gamma^{(2)}(g_\alpha)\end{bmatrix} \qquad (\alpha=1,2,\cdots h) \tag{2.20}$$

这表明，在$\hat{\Gamma}(g_\alpha)$作用下

$$[\cdots\vec{e}_i^{(1)}\cdots;\cdots\vec{e}_i^{(2)}\cdots]\xrightarrow{\hat{\Gamma}(g_\alpha)}$$

$$[\cdots\sum_j\vec{e}_j^{(1)}\Gamma_{ji}^{(1)}(g_\alpha)\cdots;\cdots\sum_j\vec{e}_j^{(1)}T_{ji}(g_\alpha)+\sum_j e_j^{(2)}\Gamma_{ji}^{(2)}(g_\alpha)\cdots] \tag{2.21}$$

亦即$\hat{\Gamma}(g_\alpha)$使L_2中的矢量变到L中，L_2对于$\hat{\Gamma}(g_\alpha)$不是不变的，L对于$\hat{\Gamma}(G)$是可约但不是完全可约的。

注意，就矩阵群而言，$\Gamma^{(1)}(G)$和$\Gamma^{(2)}(G)$仍分别为群G的表示，表示空间亦分别为L_1和L_2。这是因为

$$\Gamma(g_\alpha)\Gamma(g_\beta)=\begin{bmatrix}\Gamma^{(1)}(g_\alpha)\Gamma^{(1)}(g_\beta) & \Gamma^{(1)}(g_\alpha)T(g_\beta)+T(g_\alpha)\Gamma^{(2)}(g_\beta)\\ 0 & \Gamma^{(2)}(g_\alpha)\Gamma^{(2)}(g_\beta)\end{bmatrix}$$

即对应于$g_\alpha g_\beta$，不仅$\Gamma^{(1)}(G)$给出$\Gamma^{(1)}(g_\alpha)\Gamma^{(1)}(g_\beta)$，$\Gamma^{(2)}(G)$也给出$\Gamma^{(2)}(g_\alpha)\Gamma^{(2)}(g_\beta)\cdots$均符合矩阵表示定义。但要注意，表示空间$L_2$的基现在在$g_\alpha$诱导下的变换为

$$[\cdots\vec{e}_j^{(2)}\cdots]\longrightarrow[\cdots\sum_j\vec{e}_j^{(2)}\Gamma_{ji}^{(2)}(g_\alpha)\cdots]$$

和式（2.21）比较，已略去含$\vec{e}_j^{(1)}$的项。说明现在$\Gamma^{(2)}(g_\alpha)$已不对应诱导算符$\hat{\Gamma}(g_\alpha)$而是$\hat{\Gamma}'(g_\alpha)$了，后者相当于在$\hat{\Gamma}(g_\alpha)$的左边再乘以一个“往L_2投影”的算符。在$\hat{\Gamma}'(g_\alpha)$作用下的L_2仍是不变的。

这种非完全可约表示对于有限群是不存在的。因为我们总可通过相似变换将Γ(G)化为幺正表示。若幺正的这种表示仍写为Γ(G)，则应有：

$$\Gamma^{+}(G)\Gamma\ (G)=\begin{bmatrix}\Gamma^{(1)}(G)^{+} & 0\\ T(G)^{+} & \Gamma^{(2)}(G)^{+}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\Gamma^{(1)}(G) & T(G)\\ 0 & \Gamma^{(2)}(G)\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}\Gamma^{(1)}(G)^{+}\Gamma^{(1)}(G) & \Gamma^{(1)}(G)^{+}T(G)\\ T(G)^{+}\Gamma^{(1)}(G) & T(G)^{+}T(G)+\Gamma^{(2)}(G)^{+}\Gamma^{(2)}(G)\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}E & 0\\ 0 & \mathrm{E}\end{bmatrix}$$

亦即 $\Gamma^{(1)}(G)^{+}\Gamma^{(1)}(G)=E, \Gamma^{(2)}(G)^{+}\Gamma^{(2)}(G)=E$ 及 $T(G)=0$。代入式(2.20)知：有限群的表示如果是可约的，就一定是完全可约的。

综本节所述，对于一个给定的有限群，尽管它的表示有无限多，但可取其不可约的，互不等价的幺正表示作为最基本的表示来研究。

第二节　群的各种表示及表示矩阵

本节以绕 Z 轴的旋转群 $C_4=\{\hat{E},\hat{C}_4,\hat{C}_2,\hat{C}_4^{-1}\}$为例，说明其表示空间可以有很不相同的物理意义。有时，这些物理意义不相同的表示所对应表示矩阵可能是相同的或相似的，因而从数学的群表示论角度看属同一种表示。此时，在具体的表示矩阵写法上常见正逆矩阵的混淆。本节也意在说明有关注意点。

一、三维自然空间的表示

这是指我们生活所在的自然空间中的表示，群 C_4 的群元即定义于此空间，用符号 $\hat{R}$ 代表。

以笛卡尔坐标系一组基矢$(\vec{i},\vec{j},\vec{k})$作为表示的基 $(\cdots\vec{e}_i\cdots)$，其中$i=1,2,3$。在 $\hat{R}$ 作用下

$$\vec{e}_i \xrightarrow{\hat{R}} \vec{e}_i{}' = \hat{R}\vec{e}_i = \sum_j \vec{e}_j \Gamma_{ji}(\hat{R}) \qquad (i,j=1,2,3) \tag{2.22}$$

又 $\vec{e}_i{}' = \sum_j \vec{e}_j\,(\vec{e}_j\cdot\hat{R}\vec{e}_i)$

故表示矩阵元 $\Gamma_{ji}(\hat{R}) = (\vec{e}_j\cdot\hat{R}\vec{e}_i) = (\vec{e}_j\cdot\vec{e}_i{}')$ (2.23)

就是基矢$\vec{e}_i$被 $\hat{R}$ 作用后所得 $\hat{R}\vec{e}_i$ 在基矢 $\vec{e}_j$ 上的投影。写为矩阵形式即

$$[\cdots\vec{e}_i\cdots] \xrightarrow{\hat{R}} [\cdots\vec{e}_i{}'\cdots] = [\cdots\vec{e}_j\cdots]\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \Gamma_{ji}(\hat{R}) & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \tag{2.24}$$

表示矩阵$\Gamma(\hat{R})$即基矢组在 $\hat{R}$ 作用前后关系的自然描写，不涉及矢量的坐标表示。由式 (2.23)很易得到这个表示的矩阵为：

$$\Gamma(\hat{E}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \Gamma(\hat{C}_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(\hat{C}_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \Gamma(\hat{C}_4^{-1}) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{2.25}$$

这个表示是已约的。在基$(\vec{i},\vec{j},\vec{k})$中，$(\vec{i},\vec{j})$和$(\vec{k})$分别给出一个表示。 这个表示也是实正交的，因而互逆的 $\Gamma(\hat{C}_4)$和 $\Gamma(\hat{C}_4^{-1})$仅表现为互为转置矩阵。

注意，若用自然空间矢量的坐标变换来显示表示 $\hat{R}$ (例如在讨论分子的振动时)，则涉及基矢组和位矢的相对变换，可有两种观点：

1. 主动观点：在不动的坐标系中看位矢 (在此仅选某一矢量 $\vec{X}$ 为例)在旋转前后坐标的变化

$$\vec{X} \xrightarrow{\hat{R}} \vec{X}{}' = \hat{R}\vec{X} \tag{2.26}$$

亦即 $X_i \xrightarrow{\hat{R}} X_i' = (\vec{e}_i, \hat{R}\vec{X}) = (\vec{e}_i, \hat{R}\sum_j \vec{e}_j X_j) = \sum_j (\vec{e}_i, \hat{R}\vec{e}_j) X_j$

$$= \sum_j \Gamma_{ij}(\hat{R}) X_j \tag{2.27}$$

$$= \sum_j X_j \Gamma_{ji}(\hat{R}^{-1}) \tag{2.28}$$

写成矩阵形式，式 (2.27)即对应常见的下列变换:

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} \xrightarrow{\hat{R}} \begin{bmatrix} X_1' \\ X_2' \\ X_3' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Gamma_{11}(\hat{R}) & \Gamma_{12}(\hat{R}) & \Gamma_{13}(\hat{R}) \\ \Gamma_{21}(\hat{R}) & \Gamma_{22}(\hat{R}) & \Gamma_{23}(\hat{R}) \\ \Gamma_{31}(\hat{R}) & \Gamma_{32}(\hat{R}) & \Gamma_{33}(\hat{R}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} \tag{2.29}$$

而按群表示定义，应按式 (2.28)写成下列形式

$$[X_1 X_2 X_3] \xrightarrow{\hat{R}} [X_1' X_2' X_3'] = [X_1 X_2 X_3] \begin{bmatrix} \Gamma_{11}(\hat{R}^{-1}) & \Gamma_{12}(\hat{R}^{-1}) & \Gamma_{13}(\hat{R}^{-1}) \\ \Gamma_{21}(\hat{R}^{-1}) & \Gamma_{22}(\hat{R}^{-1}) & \Gamma_{23}(\hat{R}^{-1}) \\ \Gamma_{31}(\hat{R}^{-1}) & \Gamma_{32}(\hat{R}^{-1}) & \Gamma_{33}(\hat{R}^{-1}) \end{bmatrix} \tag{2.30}$$

因为这时坐标值 X_i 取为表示的基矢。可见式 (2.30)中的表示矩阵和式 (2.29)的差个转置或逆。

2. 被动观点：不动的位矢 $\vec{X}$ 在旋转前后两坐标系中坐标的变化

$$\vec{X} \rightarrow \vec{X}' = \hat{R}^{-1}\vec{X} \tag{2.31}$$

亦即 $$X_i \rightarrow X_i' = \sum_j \Gamma_{ij}(\hat{R}^{-1}) X_j = \sum_j X_j \Gamma_{ji}(\hat{R}) \tag{2.32}$$

和式 (2.22)是相同的。

二、波 (场)函数空间的表示

例如，选量子力学中氢原子的轨角动量 $l=1$ 的 p 电子的波函空间 (三维)作表示空间。并组合 $m=1,0,-1$ 的三个本征态函数 $|1,m\rangle = P_m(\vec{X}) = Y_1^m(\theta,\varphi) R_{n1}(r)$ 如下:

$$P_x(\vec{X}) = \frac{-1}{\sqrt{2}}[|1,1\rangle - |1,-1\rangle] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{R_{n1}(r)}{r} X(r,\theta,\varphi)$$

$$P_y(\vec{X}) = \frac{i}{\sqrt{2}}[|1,1> + |1,-1>] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{R_{n1}(r)}{r}Y(r,\theta,\varphi)$$

$$P_z(\vec{X}) = |1,0> = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{R_{n1}(r)}{r}Z(r,\theta,\varphi) \qquad (2.33)$$

由于转动中 r 不变,这三个函数的变换完全由上式右边三函数 $X(\vec{X})$, $Y(\vec{X})$, $Z(\vec{X})$所决定。取它们作为群 C_4 的表示的基:

$$(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) = [X_1(\vec{X}), X_2(\vec{X}), X_3(\vec{X})] = [X(\vec{X}), Y(\vec{X}), Z(\vec{X})] \qquad (2.34)$$

这里,每个$\vec{e}_i$都是自然空间的一个标量波(场)函,旋转 $\hat{R}$ 使场函的函数形式发生变化,称为场函发生诱导变换。

关于标量场函 $\Psi(\vec{X})$的这种变换也有两种观点:

1. 主动:坐标系不动,场$\Psi(\vec{X})$(场位矢及场函值)旋转:

$$\vec{X} \longrightarrow \vec{X}' = \hat{R}\vec{X}$$

$$\Psi(\vec{X}) \longrightarrow \Psi'(\vec{X}') = P_R\Psi(\hat{R}\vec{X}) = \Psi(\vec{X}) \qquad (2.35)$$

上式最后一等式即反映了场函的标量性质。于是,场函形式的变化为:

$$\Psi(\vec{X}) \longrightarrow \Psi'(\vec{X}) = P_{\hat{R}}\Psi(\vec{X}) = \Psi(\hat{R}^{-1}\vec{X}) \qquad (2.36)$$

即变换后 $\vec{X}$ 点的场值等于变换前 $(\hat{R}^{-1}\vec{X})$ 点的场值[1)]。

2. 被动:坐标系旋转,场(同上)不动。

$$\vec{X} \longrightarrow \vec{X}'' = \hat{R}^{-1}\vec{X}$$

$$\Psi(\vec{X}) \longrightarrow \Psi''(\vec{X}'') = P_R'\Psi(\hat{R}^{-1}\vec{X}) = \Psi(\vec{X}) \qquad (2.37)$$

因此,场函形式的变化为

$$\Psi(\vec{X}) \longrightarrow \Psi''(\vec{X}) = P_{\hat{R}}'\Psi(\vec{X}) = \Psi(\hat{R}\vec{X}) \qquad (2.38)$$

即变换后 $\vec{X}$ 点的场值等于变换前 $(\hat{R}\vec{X})$点的场值[1)]。

今后，我们一般采用主动观点。这时，式 (2.34) 中基矢的变换为：

$$X_i(\vec{X}) \xrightarrow{\hat{R}} X_i'(\vec{X}) = P_{\hat{R}} X_i(\vec{X}) = X_i(\hat{R}^{-1}\vec{X}) \tag{2.39}$$

上式右端函数 X_i 即取其自变量的第 i 个坐标值为其值，而后者可由式(2.27)得到：

$$X_i(\hat{R}^{-1}\vec{X}) = \sum_j \Gamma_{ij}(\hat{R}^{-1}) X_j = \sum_j X_j \Gamma_{ji}(\hat{R})$$

上式右端的 X_j 即函数 $X_j(X)$ 的值，故

$$X_i(\vec{X}) \xrightarrow{\hat{R}} X_i'(\vec{X}) = \sum_j X_j(\vec{X}) \Gamma_{ji}(\hat{R}) \tag{2.40}$$

这和自然空间中表示的式 (2.22)，以及式 (2.32) 一样。注意这几个表示的表示空间物理意义不同，但表示矩阵一样。式 (2.32) 和 (2.40) 分别对应于被动和主动观点，在各自的问题中当主动或被动观点取得不同时，矩阵会差逆或转置。这个差异虽在仅涉及表示特征标的问题中有时表现不出来，但在涉及具体表示矩阵 (例如用投影标符法求不可约表示基，见后述) 时，应该予以注意。

三、正则表示

以有限群 G 的群元 g_α 左乘到群代数的矢量 X[见式 (1.38)] 上得到群代数中另一矢量，因此群元 g_α 表现为群代数中一个线性算符，群代数可以作为表示空间而给出群的一个表示。

选群代数的自然基 (即所有群元) 作为表示的基，给出群 G 的正则表示 $\Gamma^r G$)：

$$g_j \xrightarrow{g_i} g_i g_j = \sum_k g_k \Gamma^r_{kj}(g_i) \tag{2.41}$$

---

1) 有些书理解式 (2.36) 时采用坐标系旋转 (位矢不动因而 $X \to R^{-1}X$) 而函数形式不变的“被动”观点。这时给定位矢上的函数值发生了变换，因而这种观点将场位矢和场值分裂开了，同时谈及主动被动时的定义也和我们的不同，需注意。理解式 (2.38) 时亦有类似情况。

其中

$$\Gamma'_{kj}(g_i)=\begin{cases}1 & 当\ g_k=g_i g_j\\ 0 & 当\ g_k\neq g_i g_j\end{cases} \tag{2.42}$$

读者可证明 $\Gamma^r(g_i)$的集合 $(i=1,2,\cdots h)$构成一个 $h\times h$ 维矩阵群并同构于群 G,从而给出一个 h 维表示。还易见:每个有限群都有一个正则表示,其特征标

$$\chi_r(g_i)=\begin{cases}h & 当\ g_i=E\\ 0 & 其它\end{cases} \tag{2.43}$$

据式 (2.42),群 C_4 的正则表示为

$$\Gamma^r(\hat{E})=\begin{bmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{bmatrix}\qquad \Gamma^r(\hat{C}_4)=\begin{bmatrix}0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\end{bmatrix}$$

$$\Gamma^r(\hat{C}_2)=\begin{bmatrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{bmatrix}\qquad \Gamma^r(\hat{C}_4^{-1})=\begin{bmatrix}0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\end{bmatrix} \tag{2.44}$$

易见这个表示也是实正交的。以后会看到它是可约的。就群 C_4 而言,它的正则表示空间是旋转算符的集合,和前两个表示的表示空间具有很不同的物理意义。群表示空间物理意义的多样性,是群表示论有广泛应用的原因之一。

第三节 舒尔定理

为了下节的需要,也由于定理的重要性,本节证明两个舒尔定理。

一、舒尔 (Schur)定理二

设 $\Gamma^a(G)$和 $\Gamma^b(G)$是群 G 的两个不等价不可约表示,维度分别为 n_a 和 n_b,X 是一个 $n_a\times n_b$ 矩阵。如果对群 G 的所有群元 R 有

$$\Gamma^{a}(R)X=X\Gamma^{b}(R) \tag{2.45}$$

则 $X=0$

< 证 > 将矩阵 X 的第 k 列看成是 $\Gamma^{a}(G)$ 的 n_a 维表示空间 L_a 中第 k 个矢量 $\vec{X}^{(k)}$ 的坐标表示列阵

$$X_{ik}=X_{i}^{(k)} \quad \left(\begin{matrix} i=1,2,\cdots n_a \\ k=1,2,\cdots n_b \end{matrix}\right) \tag{2.46}$$

则矩阵 X 就是 n_b 个这种矢量的坐标表示。于是式 (2.45) 中矩阵乘积的第 k 列为

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{11}^{a}(R)\cdots & \Gamma_{1n_a}^{a}(R) \\ \Gamma_{21}^{a}(R) & \cdot\quad\cdot\quad\cdot \\ \cdot\quad\cdot & \cdot \\ \Gamma_{n_a1}^{a}(R)\cdots & \Gamma_{n_an_a}(R) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1^{(k)} \\ X_2^{(k)} \\ \vdots \\ X_{n_a}^{(k)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_1^{(1)}X_1^{(2)}\cdots X_1^{(nb)} \\ X_2^{(1)}\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot \\ \cdot\quad\cdot\quad\cdot \\ X_{n_a}^{(1)}\quad\cdots\quad X_{n_a}^{(nb)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_{1k}^{b}(R) \\ \Gamma_{2k}^{b}(R) \\ \vdots \\ \Gamma_{n_bk}^{b}(R) \end{bmatrix} \tag{2.45$'$}$$

或即 $$\Gamma^{a}(R)\vec{X}^{(k)}=\sum_{j=1}^{n_b}\vec{X}^{(j)}\Gamma_{jk}^{b}(R) \tag{2.45$''$}$$

因此 n_b 个 n_a 维矢量 $\vec{X}^{(k)}$ 作为基给出了关于 $\Gamma^{a}(G)$ 不变的表示空间 L_b,于是:

1. 若 $n_a>n_b$,则 L_b 必为 L_a 的子空间。因为 $\Gamma^{a}(G)$ 不可约,没有不变子空间,故 $L_b=0$,由式 (2.45) 即 $X=0$。

2. 若 $n_a=n_b$,有两种情况:

1) $\det X\neq0$,存在 X^{-1},式 (2.45) 表明 $\Gamma^{a}(G)$ 和 $\Gamma^{b}(G)$ 等价,和假设矛盾、不可能。

2) $\det X=0$,由式 (2.46),这说明 $\sum_{k=1}^{n_b}C_k\vec{X}^{(k)}=0$ 作为 n_b 个未知数 C_k 的方程组有非零解 C_k,即 n_b 个 $\vec{X}^{(k)}$ 线性相关,亦即式 (2.45)$''$ 给出的表示维度小于 $n_b=n_a$。类 1, $X=0$。

3. 若 $n_a<n_b$,取式 (2.45) 的转置得

$$\widetilde{\Gamma^{b}}(R)\widetilde{X}=\widetilde{X}\widetilde{\Gamma^{a}}(R)$$

因为 $\Gamma^{b}(G)$ 不可约,故 $\widetilde{\Gamma^{b}}(G)$ 亦不可约[否则,$\widetilde{\Gamma^{b}}(G)$ 最少可化

为式 (2.20)、转置后表明 $\Gamma^b(G)$可约:矛盾。].仿 1. 可知 $\tilde{X}=0$,故 $X=0$。

证毕

二、< 系 (舒尔引理一)> 设矩阵 X 与不可约表示 Γ(G)所有表示矩阵 Γ(R)对易

$$\Gamma(R)X=X\Gamma(R) \tag{2.47}$$

则 X 必为常数矩阵。

< 证 > 视矩阵 X 为算符 $\hat{X}$ 的一个表示,表示空间和 $\Gamma(G)$ 的相同。则其本征方程(设 $X\neq0$)

$$\hat{X}\vec{C}^{(k)}=\lambda_k\vec{C}^{(k)} \quad (k=1,2,\cdots) \tag{2.48}$$

有非 0 解条件为:

$$\det(X-\lambda_kE)=0 \tag{2.49}$$

令 $Y=X-\lambda_kE$,则由式 (2.47)易见

$$Y\Gamma(R)=\Gamma(R)Y \tag{2.50}$$

式 (2.50)、(2.49)和一中情况 2.2)类似,仿其证明,有 $Y=0$。即

$$X=\lambda_kE$$

证毕

< 逆定理 > 对有限群的表示,若不能找到非常数矩阵与所有表示矩阵对易,则此表示为不可约表示。

此为舒尔引理一的逆定理,它也成立。

第四节　有限群的不等价不可约表示

本节引用舒尔定理证明有限群的不等价不可约表示矩阵元和特征标作为群函数的正交性和完备性,从而对一个群可能有的这些表示的个数和相应的维度作出限定并引入特征标表。

一、广义正交定理

设 $\Gamma^\lambda(G)$和 $\Gamma^\rho(G)$是 h 阶群 G 的两个不可约么正表示,表示维度分别为 n_λ 和 n_ρ,则

$$\frac{1}{h}\sum_{\alpha=1}^{h}\Gamma_{ij}^{\lambda}(g_\alpha)^*\cdot\Gamma_{i'j'}^{\rho}(g_\alpha)=\frac{1}{n_\lambda}\delta_{\lambda\rho}\delta_{ii'}\delta_{jj'} \tag{2.51}$$

当 $\Gamma^\lambda(G)$ 和 $\Gamma^\rho(G)$ 是同一表示时 $\delta_{\lambda\rho}=1$，当 $\Gamma^\lambda(G)$ 和 $\Gamma^\rho(G)$ 不等价时 $\delta_{\lambda\rho}=0$。

< 证 >

1. 任取一 $(n_\rho\times n_\lambda)$ 矩阵 M。作矩阵

$$X=\sum_\beta\Gamma^\rho(g_\beta)M\Gamma^\lambda(g_\beta^{-1})$$

则 $$\Gamma^\rho(g_\alpha)X=\sum_\beta\Gamma^\rho(g_\alpha)\Gamma^\rho(g_\beta)M\Gamma^\lambda(g_\beta^{-1})\Gamma^\lambda(g_\alpha^{-1})\Gamma^\lambda(g_\alpha)$$
$$=\sum_\beta\Gamma^\rho(g_\alpha g_\beta)M\Gamma^\lambda[(g_\alpha g_\beta)^{-1}]\Gamma^\lambda(g_\alpha)=X\Gamma^\lambda(g_\alpha)$$

从而可引用舒尔定理讨论 X 的矩阵元。

2. 对给定的式(2.51)中的一对列指标 $(j'j)$，选相应的矩阵 $M^{(j'j)}$ 使

$$M_{k'k}^{(j'j)}=\delta_{k'j'}\delta_{kj}$$

则 $$X_{i'i}^{(j'j)}=\sum_{\beta k'k}\Gamma_{i'k'}^{\rho}(g_\beta)M_{k'k}^{(j'j)}\Gamma_{ki}^{\lambda}(g_\beta^{-1})=\sum_\beta\Gamma_{i'j'}^{\rho}(g_\beta)\Gamma_{ji}^{\lambda}(g_\beta^{-1}) \tag{2.52}$$

1) 设 $\Gamma^\lambda(G)$ 和 $\Gamma^\rho(G)$ 不等价，由舒尔定理二，$X=0$，从而 $X_{i'i}^{(j'j)}=0$ 即 $\sum_\beta\Gamma_{ji}^{\lambda}(g_\beta^{-1})\Gamma_{i'j'}^{\rho}(g_\beta)=\sum_\beta\Gamma_{ij}^{\lambda}(g_\beta)^*\Gamma_{i'j'}^{\rho}(g_\beta)=0$ 故对 $\delta_{\lambda\rho}=0$ 的情况已得证；

2) 设 $\Gamma^\lambda(G)$ 和 $\Gamma^\rho(G)$ 是同一不可约表示。由舒尔定理一

$$X^{(j'j)}=\varepsilon^{(j'j)}E \quad 即 X_{i'i}^{(j'j)}=\varepsilon^{(j'j)}\delta_{i'i} \tag{2.53}$$

式中 $\varepsilon^{(j'j)}$ 是一个常数。将式(2.52)代入(2.53)，令 $i=i'$ 并对 i 求和：

$$\sum_{i\beta}\Gamma_{ji}^{\lambda}(g_\beta^{-1})\Gamma_{ij'}^{\lambda}(g_\beta)=\sum_i\varepsilon^{(j'j)}\delta_{ii}$$

即 $$\sum_\beta\Gamma_{jj'}^{\lambda}(g_\beta^{-1}g_\beta)=h\,\delta_{jj'}=n_\lambda\,\varepsilon^{(j'j)}$$

$$\therefore\quad\varepsilon^{(j'j)}=\frac{h}{n_\lambda}\delta_{j'j} \tag{2.54}$$

将式 (2.53)和(2 .54)代入式 (2.52)即得:

$$\sum_{\beta}\Gamma_{ji}^{\lambda}(g_{\beta}^{-1})\Gamma_{i'j'}^{\lambda}(g_{\beta})=\sum_{\beta}\Gamma_{ij}^{\lambda}(g_{\beta})^{*}\Gamma_{i'j'}^{\lambda}(g_{\beta})=\frac{h}{n_{\lambda}}\delta_{j'j}\delta_{i'i}$$

即对 $\delta_{\lambda\rho}=1$ 的情况也得证。

二、特征标正交定理

$$\frac{1}{h}\sum_{\alpha=1}^{h}\chi_{\lambda}(g_{\alpha})^{*}\chi_{\rho}(g_{\alpha})=\delta_{\lambda\rho} \tag{2.55}$$

在式 (2.51)中令 $i=j$ 及 $i'=j'$ 并作以下求和即得证:

$$\sum_{\alpha ii'}\Gamma_{ii}^{\lambda}(g_{\alpha})^{*}\Gamma_{i'i'}^{\rho}(g_{\alpha})=\sum_{\alpha}\chi_{\lambda}(g_{\alpha})^{*}\chi_{\rho}(g_{\alpha})$$

$$=\frac{h}{n_{\lambda}}\delta_{\lambda\rho}\sum_{ii'}\delta_{ii'}\delta_{ii'}=\frac{h}{n_{\lambda}}\delta_{\lambda\rho}\sum_{i}\delta_{ii}=h\delta_{\lambda\rho}$$

在此,可以注意 $\Gamma^{\lambda}(G)$和 $\Gamma^{\rho}(G)$不是同一不可约表示但 $\chi_{\lambda}(G)=\chi_{\rho}(G)$的情况。这时,并不知道式 (2.51)左端的和等于什么。但式 (2.55)左端的求和却有如对同一个不可约表示 $\Gamma^{\lambda}(G)$ 所作的求和一样,亦即式 (2.55) 右端 $\delta_{\lambda\rho}=1\neq0$。这就证明了:特征标相等的两个不同的不可约表示 $\Gamma^{\lambda}(G)$和 $\Gamma^{\rho}(G)$不是不等价的。因为否则,就属于一中的情况 2.1),式 (2.51)右端为 0,从而式 (2.55))右端必为 0,而这是和前述结论相矛盾的。

再结合第一节中关于等价表示有相同的特征标的式 (2.8),可知:特征标相等是表示等价的必充条件。

< 推论 > 设群 G 的可约表示 $\Gamma(g_{\alpha})$经相似变换化为完全约化的 $\overline{\Gamma}(g_{\alpha})$:

$$\overline{\Gamma}(g_{\alpha})=X^{-1}\Gamma(g_{\alpha})X=\sum_{\lambda}^{\oplus}a_{\lambda}\Gamma^{\lambda}(g_{\alpha}) \tag{2.56}$$

其中a_{λ}是不可约表示 $\Gamma^{\lambda}(G)$在 $\overline{\Gamma}(G)$中出现的次数,则特征标

$$\chi_{\Gamma}(g_{\alpha})=\chi_{\overline{\Gamma}}(g_{\alpha})=\sum_{\lambda}a_{\lambda}\chi_{\lambda}(g_{\alpha}) \tag{2.57}$$

利用式 (2.55)很易证明:

$$a_\lambda = \frac{1}{h}\sum_\alpha \chi_\lambda^* (g_\alpha)\chi_\Gamma (g_\alpha) \qquad (2.58)$$

此式非常有用：由已知表示 $\Gamma (g_\alpha)$的特征标 $\chi_\Gamma (g_\alpha)$、并查特征标表（见后述）得 $\chi_\lambda (g_\alpha)$，就很容易算出式（2.56）中的各 a_λ值，从而了解表示$\Gamma (G)$约化的基本结果。

三、有限群 G 不等价不可约表示维度平方和等于群 G 的阶数

$$\sum_\lambda n_\lambda^2 = h \qquad (2.59)$$

＜证＞将式（2.43）代入式（2.58）可见：群G的正则表示$\Gamma^r (G)$包含有群 G 的所有不可约表示，而且不可约表示 $\Gamma^\lambda (G)$出现的次数 a_λ 就是 $\Gamma^\lambda (G)$的维度n_λ：

$$a_\lambda = \frac{1}{h}\sum_\alpha \chi_\lambda^* (g_\alpha)\chi_r (g_\alpha) = \frac{1}{h}\chi_\lambda^* (E)\chi_r (E) = \chi_\lambda^* (E) = n_\lambda$$

亦即 $$\Gamma^r (G) = \sum_\lambda{}^{\oplus} n_\lambda \Gamma^\lambda (G) \qquad (2.60)$$

故 $$h = \chi_r (E) = \sum_\lambda n_\lambda \chi_\lambda (E) = \sum_\lambda n_\lambda n_\lambda = \sum_\lambda n_\lambda^2$$ 证毕

＜系＞不可约表示$\Gamma^\lambda (G)$的矩阵元 $\Gamma_{ij}^\lambda (G)$可视为群 G 的以 (λ, i, j)为标志的函数。因有限群 G 的任意群函数 $F (G)$只有 h 个取值，故只可能有 h 个群函数是线性无关的。式（2.51）说明这些矩阵元群函 $\Gamma_{ij}^\lambda (G)$构成正交函数系（当然是线性无关的），式（2.59）又说明它们共有 $\sum_\lambda n_\lambda^2 = h$ 个，故它们作为群函数的正交函数系是完备的，任何群函数 $F(G)$可按它们作展开：

$$F (g_\alpha) = \sum_{\lambda ij} C_{ij}^\lambda \Gamma_{ij}^\lambda (g_\alpha) \qquad (2.61)$$

由式（2.51）易见：

$$C_{ij}^\lambda = \frac{n_\lambda}{h}\sum_\alpha \Gamma_{ij}^\lambda (g_\alpha)^* F (g_\alpha) \qquad (2.62)$$

作为完备性的描述,还可证:

$$\sum_{\lambda} n_{\lambda} \sum_{ij} \Gamma_{ij}^{\lambda}(g_{\alpha})\Gamma_{ij}^{\lambda}(g_{\beta})^{*} = h\delta_{\alpha\beta} \tag{2.63}$$

四、有限群不等价不可约表示的个数 Y 等于群的类数 K

$$Y = K \tag{2.64}$$

< 证 > 因为群 G 的同类元素在给定表示中的表示矩阵可用相似变换相联系,故具有相同的表示特征标。即特征标 $\chi(g_{\alpha})$ 不仅可看成是取 h 个值的群函数,亦可看成是取 K 个值的类函数 $\chi(C_{\alpha})$。一般的类函数都具有下述特性:

$$F(g_{\alpha}) = F(g_{\beta} g_{\alpha} g_{\beta}^{-1}) = \frac{1}{h} \sum_{\beta} F(g_{\beta} g_{\alpha} g_{\beta}^{-1}) \tag{2.65}$$

将上式右端的 $F(g_{\beta} g_{\alpha} g_{\beta}^{-1})$ 视为群函数按式(2.61)展开,借助式(2.51)有:

$$\begin{aligned} F(g_{\alpha}) &= \frac{1}{h} \sum_{\beta} \sum_{\lambda ij} C_{ij}^{\lambda} \Gamma_{ij}^{\lambda}(g_{\beta} g_{\alpha} g_{\beta}^{-1}) \\ &= \sum_{\lambda ij} C_{ij}^{\lambda} \frac{1}{h} \sum_{\beta k k'} \Gamma_{ik}^{\lambda}(g_{\beta}) \Gamma_{kk'}^{\lambda}(g_{\alpha}) \Gamma_{jk'}^{\lambda}(g_{\beta})^{*} \\ &= \sum_{\lambda ij} C_{ij}^{\lambda} \sum_{kk'} \Gamma_{kk'}^{\lambda}(g_{\alpha}) \frac{1}{n_{\lambda}} \delta_{ij} \delta_{kk'} \\ &= \sum_{\lambda} \frac{1}{n_{\lambda}} [\sum_{i} C_{ii}^{\lambda}] \chi_{\lambda}(g_{\alpha}) \end{aligned} \tag{2.66}$$

这说明:一般类函数 $F(g_{\alpha})$ 可化成按所有不等价不可约表示 $\Gamma^{\lambda}(g_{\alpha})$ 的特征标 $\chi_{\lambda}(g_{\alpha})$ 的求和,即这些 $\chi_{\lambda}(G)$ 构成类函数的完备正交函数系 [正交性如式 (2.55)所示]。因为类函数的取值最多只有 K 个不同的,故只可能有 K 个类函数是线性独立的。$\chi_{\lambda}(G)$ 作为正交的类函数系既是完备的,就应该只有 K 个不同的 $\chi_{\lambda}(G)$。

由本节二中的讨论，不可约表示等价的必充条件是有共同的特征标，故"有 K个不同的$\chi_\lambda(G)$"表示"有K个不等价的不可约表示。"　　　　证毕

＜系＞由式 (2.66)和 (2.62)可知一般类函数 $F(g_\alpha)$可按类函数的正交完全系—— 特征标系列$\chi_\lambda(g_\alpha)$展开：($\lambda=1.2\cdots K$)

$$F(g_\alpha)=\sum_{\lambda}^{K} C_\lambda \chi_\lambda(g_\alpha) \tag{2.67}$$

其中

$$C_\lambda=\frac{1}{n_\lambda}\sum_i C_{ii}^\lambda=\frac{1}{n_\lambda}\sum_i \frac{n_\lambda}{h}\sum_\alpha \Gamma_{ii}^\lambda(g_\alpha)^* F(g_\alpha)$$

$$=\frac{1}{h}\sum_\alpha \chi_\lambda(g_\alpha)^* F(g_\alpha) \tag{2.68}$$

作为完备性描述，还可证：

$$\sum_\lambda \chi_\lambda(C_i)\chi_\lambda(C_j)^*=\frac{h}{m_i}\delta_{ij} \tag{2.69}$$

其中，m_i 为类C_i 的阶。

五、有限群的特征标表

1. 特征标$\chi_\lambda(C_i)$既是不可约表示 $\Gamma^\lambda(G)$的基本特性—— 和$\Gamma^\lambda(G)$等价的一切表示的特征标相同，又是群 G 中类 C_i 的基本特性—— 属于类C_i 的 m_i 个群元 $g_{i\alpha}$ ($\alpha=1, 2, \cdots m_i$)的表示特征标相等。所以，对每个群 G 都可作出形如附录 I 中的特征标表。它作为群 G 不可约表示的基本特性表，在各种应用中不可或缺，且在简单应用中常常是唯一用到的表。

2. 表中最上一栏，除群G 符号外，是类C_i的符号$m_i g_i$ (g_i 是$g_{i\alpha}$中的任一个代表)；表中最左一列是不可约表示 Γ^λ的符号；表中为特征标$\chi_\lambda(C_i)$的值，有时表的右边还给出典型的不可约表示基矢例子：例如，绕 Z 轴的旋转 R_z，位置矢 (X,Y)等。按第二节所述，(X,Y)也可视为 $[P_x(\vec{X}), P_y(\vec{X})]$，二者最多差一个转

置,以它们为基的表示是等价表示,特征标相等。

3. 不可约表示的符号有多种,表中列出的是化学中广泛使用的分子点群表示 的 Mullikin 符号,这是按不可约表示维度区分的。 说明如下:

1) 一维用 A 或 B [对于主轴 C_n (n 最大的旋转轴)的旋转 $\hat{C}_n$ 所属的类,特征标 χ (C_n)为 1 时用 A,为 -1 时用 B。如群 C_2],二维用 E,三维用 T (曾用过 F),四维用 U,五维用 V,六维用 W;

2) 一维表示中,有时 A 或 B 有下标 1 或 2: χ (σ_v)[或 χ (C_2'),其中 C_2'为垂直主轴 C_n 的二次轴] 为1 用下标 1, 为 -1 时用下标 2, 如群 C_{2v}。

3. 表示有时有下标 g 或 u,有时有上标"′"或"″":对反演 i,特征标 χ (i)>0 时用 g,χ (i)<0 时用 u。如群 C_{2h};对反映 ($\hat{\sigma}_h$)[σ_h 为垂直主轴 C_n 的反映面] >0 时用"′",<0 时用"″"。如群 C_{3h}。

附录 I 中这些表所涉及的群,在第六章中有较详细说明。附录 I 结尾还附有表示的 Mullikin 符号和 Bethe 符号,BSW符号的对照。表 册 [1] 中用 Bethe 符号,固体能带论中常用BSW符号。关于BSW符号,还可参阅 [41] 的表 1.13-5。

第五节 群的直乘表示及直乘群的表示

本节首先回顾一下矩阵直接乘积的性质,然后讨论群的直乘表示及其约化,最后说明直乘群不可约表示的结构。

一、矩阵的直接乘积

1. 定义

设 [A] 为 m 维矩阵,矩阵元为 A_{ij},[B] 为 n 维矩阵,矩阵元为 $B_{\alpha\beta}$,则直乘矩阵

$$[C]=[A]\times[B]=\begin{bmatrix} A_{11}[B] & \cdots & A_{1m}[B] \\ A_{21}[B] & \cdots & A_{2m}[B] \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{m1}[B] & \cdots & A_{mm}[B] \end{bmatrix} \tag{2.70}$$

矩阵元 $$C_{i\alpha,j\beta}=A_{ij}B_{\alpha\beta} \quad \begin{pmatrix} i,j=1,2,\cdots m \\ \alpha,\beta=1,2,\cdots n \end{pmatrix} \tag{2.71}$$

2. 性质：读者不难证明直乘矩阵的以下性质。

1）迹 $Tr(A\times B)=Tr(A)\,Tr(B)$ (2.72)

2）转置 $\widetilde{A\times B}=\widetilde{A}\times\widetilde{B}$

3）逆 $(A\times B)^{-1}=A^{-1}\times B^{-1}$

4）厄米共轭 $(A\times B)^{+}=A^{+}\times B^{+}$

5）相乘 $(A_1\times B_1)(A_2\times B_2)=(A_1A_2)\times(B_1B_2)$ (2.73)

其中 A_1 和 A_2，B_1 和 B_2 分别是 m,n 阶矩阵。

6）行列式 $\det(A\times B)=(\det A)^n(\det B)^m$

7）微商 $\frac{d}{d\alpha}(A\times B)=\frac{dA}{d\alpha}\times B+A\times\frac{dB}{d\alpha}$

8）直乘次序 $A\times B$ 和 $B\times A$ 一般不等，但差别仅在于行（列）排列次序的改变，故两者可用一简单相似变换联系起来。

二、群的直乘表示

1. 设 $\vec{e}_i^{\lambda}$ $(i=1,2,\cdots n_\lambda)$ 是群 G 的一个表示 $\Gamma^\lambda(G)$ 的基矢，$\vec{e}_j^{\rho}$ $(j=1,2,\cdots n_\rho)$ 是群 G 的另一个表示 $\Gamma^\rho(G)$ 的基矢，且由它们的乘积能给出 $n_\lambda n_\rho$ 个线性无关的组合 $\vec{e}_i^{\lambda}\vec{e}_j^{\rho}=\vec{d}_{ij}^{\lambda\rho}$，则易证这 $n_\lambda n_\rho$ 个 $\vec{d}_{ij}^{\lambda\rho}$ 作为基矢给出群 G 的一个直乘表示。

$$\Gamma^\mu(G)=\Gamma^\lambda(G)\times\Gamma^\rho(G) \tag{2.74}$$

亦即

$$\vec{d}_{ij}^{\lambda\rho}=\vec{e}_i^{\lambda}\vec{e}_j^{\rho}\xrightarrow{g_\alpha}\vec{d}_{ij}^{\lambda\rho\,\prime}=\sum_{kl}\vec{d}_{kl}^{\lambda\rho}\Gamma_{kl,ij}^{\mu}(g_\alpha)\tag{2.75}$$

$$\text{其中}\quad \Gamma_{kl,ij}^{\mu}(g_\alpha)=\Gamma_{ki}^{\lambda}(g_\alpha)\Gamma_{lj}^{\rho}(g_\alpha)\tag{2.76}$$

2. 直乘表示$\Gamma^{\mu}(G)$常常是可约的（除非 Γ^{λ}和 Γ^{ρ} 都是一维的），亦即:

1）
$$\Gamma^{\mu}(G)=\Gamma^{\lambda}(G)\times\Gamma^{\rho}(G)\cong\sum_{\nu}^{\oplus}a_\nu\Gamma^{\nu}(G)\tag{2.77}$$

其中，约化系数按式 (2.58)为:

$$\begin{aligned}a_\nu&=\frac{1}{h}\sum_{\alpha}\chi_\nu^{*}(g_\alpha)\chi_\mu(g_\alpha)\\&=\frac{1}{h}\sum_{\alpha}\chi_\nu^{*}(g_\alpha)[\chi_\lambda(g_\alpha)\chi_\rho(g_\alpha)]\end{aligned}\tag{2.78}$$

这里我们利用了直乘表示 $\Gamma^{\mu}(G)$特征标的如下表式:

$$\chi_\mu(g_\alpha)=\chi_\lambda(g_\alpha)\chi_\rho(g_\alpha)\tag{2.79}$$

参考式 (2.72)，很易证明它。由式 (2.78)，当 Γ^{λ}和 Γ^{ρ} 都是不可约表示时，根据群 G 的不可约表示特征标表，很容易作出形如表 2.1 所示的不可约表示直乘约化表。

表2.1 直乘表示约化表

Γ_1	Γ_2	Γ_3	$\cdots$	Γ_k	
Γ_1	Γ_2	Γ_3	$\cdots$	Γ_k	Γ_1
	$\ddots$	$\sum_{\gamma}^{\oplus}a_\gamma\Gamma^{\gamma}$			Γ_2
					Γ_3
			$\ddots$		$\vdots$
					Γ_k

2）约化关系式 (2.77)是在等价表示的意义上成立的，亦即，若群G的各不等价不可约表示$\Gamma^{\nu}(G)$的矩阵已取定为标准矩阵，表示矩阵 $\Gamma^{\mu}(G)$和式 (2.77)右边的直和矩阵是等价的。一般而言，必须通过一个相似变换，才可将$\Gamma^{\mu}(G)$化得和直和矩阵完全相同:

$$X^{-1}[\Gamma^{\lambda}(G)\times\Gamma^{\rho}(G)]X=\sum_{\nu}^{\oplus}a_\nu\Gamma^{\nu}(G)\tag{2.80}$$

相应的，表示基矢$\vec{d}_{ij}^{\lambda\rho}$相似变换为：

$$\vec{b}_m^{\lambda\rho,\gamma\eta}=\sum_{ij}\vec{d}_{ij}^{\lambda\rho}X_{ij,\gamma\eta m}^{\lambda\rho}\qquad\begin{pmatrix}\nu=1,2,\cdots K\\ \eta=1,2,\cdots a_\gamma\\ m=1,2,\cdots n_\gamma\end{pmatrix}\tag{2.81}$$

其中指标 $(\lambda\rho)$表示此基矢来源于直乘基 $\vec{d}^{\lambda\rho}$,指标 η 用以区别 $a_\nu>1$ 时的各 $\Gamma^\nu(G)$。约化基的变换式为：

$$\vec{b}_m^{\lambda\rho\ \gamma\eta}\xrightarrow{g_\alpha}\vec{b}_m^{\lambda\rho\ \gamma\eta\,\prime}=\sum_{n=1}^{n_\nu}b_n^{\lambda\rho\ \gamma\eta}\Gamma_{nm}^{\ \nu}(g_\alpha)\tag{2.82}$$

式 (2.80)称为群 G 的广义 Clebsch－Gordan 级数，式 (2.81)中的系数 $X_{ij,\gamma\eta m}^{\lambda\rho}$ 称为群G的广义 Clebsch－Gordan 系数，因为当群G 为旋转群 R_3时它们就是 $C-G$级数和 $C-G$ 系数。

三、直接乘积群的表示

设群 G 是群 H 和群 K 的直接乘积

$$G=H\times K$$

则群 G 所有不等价不可约表示 Γ (G)都可表成群 H 的不可约表示$\Gamma^a(H)$和群 K 的不可约表示 $\Gamma^b(K)$的直乘：

$$\Gamma^{ab}(h_i k_j)=\Gamma^a(h_i)\times\Gamma^b(k_j)\tag{2.83}$$

＜证＞

1. $\Gamma^{ab}(h_i\ k_j)$的集合是群 G 的表示

式 (2.83)给出 $\Gamma^{ab}(h_i\ k_j)=\Gamma^a(h_i)\times\Gamma^b(k_j)$和群元 $h_i\ k_j$的一一(或一多)对应关系。这个关系对任意两群元$h_i\,k_j$ 和$h_i'k_j'$的乘积仍是保持的。即，对应

$$(h_i k_j)(h_i'k_j')=(h_i h_i')(k_j k_j')$$

有 $\Gamma^{ab}[(h_i k_j)(h_i'k_j')]=\Gamma^{ab}[(h_i h_i')(k_j k_j')]$

$$=\Gamma^a(h_ih_i')\times\Gamma^b(k_j k_j')$$

$$=\Gamma^a(h_i)\Gamma^a(h_i')\times\Gamma^b(k_j)\Gamma^b(k_j')$$

$$=[\Gamma^a(h_i)\times\Gamma^b(k_j)][\Gamma^a(h_i')\times\Gamma^b(k_j')]$$

$$=\Gamma^{ab}(h_i k_j)\Gamma^{ab}(h_i' k_j')$$

其中第四步应用了式 (2.73)。

2. $\Gamma^{ab}(h_i k_j)$ 是不可约的

设 X 与所有表示矩阵 $\Gamma^{ab}(h_i k_j)$ 对易，则由 $\Gamma^{ab}(h_i k_j)$ 可取一切 $\Gamma^{ab}(h_i E)=\Gamma^a(h_i)\times\Gamma^b(E)=\Gamma^a(h_i)\times 1$ 及舒尔引理一知，X 最少应是 $1\times Y$ 的形式；再由取一切 $\Gamma^{ab}(Ek_j)=1\times\Gamma^b(k_j)$ 知，Y 必为常数矩阵。从而 X 为常数矩阵。

3. $\Gamma^{ab}(h_i k_j)$ 包括群 G 所有不等价表示

设群 H 和群 K 的类数分别为 K_1 和 K_2，则当 a 取遍群 H 所有 K_1 个不等价不可约表示，b 取遍群 K 所有 K_2 个不等价不可约表示时，共可得到群 G 的 $K_1 K_2$ 个互不等价的不可约表示 $\Gamma^{ab}(G)$；而由第一章第三节，直乘群 G 共有 $K_1 K_2$ 类，故它只有这 $K_1 K_2$ 个不等价不可约表示。

特别是，当群 $K=(E,S)$ 是二阶群时，它只有两个不等价不可约表示 $\Gamma_1=\Gamma_g$ 和 $\Gamma_2=\Gamma_u$，如表 2.2 所示：

表 2.2 二阶群特征标表

	E	S
Γ_g	1	1
Γ_u	1	−1

所以，群 G 的特征标表只是群 H 的特征标表按这个表的简单(直乘式) 扩充。例如附录I中群 $C_{2h}=C_2\times C_i$ 的特征标表，其中的元素 S 是中心反演 $\hat{i}$。在别的例子中，S 可为镜面反射 σ_h 等。

第六节 群的不可约表示矩阵和投影算符

在群论的定量应用中，涉及不等价不可约表示的矩阵和基的选取问题，并且这种选取具有一定的任意性。必须认清这种任意性，才能正确的使用已有的某些群论系数表格，也才能在应用投影算符方法结构不等价不可约表示基时有效地应用这种任意性。本节讲基的正交归一性和投影算符，同时兼议上述这种任意

性。

一、不可约表示的标准矩阵

群论的定量应用中需要确定不可约表示基矢，这首先取决于不可约表示矩阵的选取。这种矩阵不像特征标那样容易找到，也不像特征标那样完全确定，因为一个多维表示的特征标给定后可有无穷多个通过相似变换而互相联系的等价的表示矩阵与之对应。因而，许多作者对不等价不可约表示的每一种，都首先选定一个“标准的”么正表示矩阵群（但不同作者选的标准往往是不同的）。

一个不可约表示矩阵群 $\Gamma^{\lambda}(G)$，可由几个群生成元 $\Gamma^{\lambda}(R_1)$，$\Gamma^{\lambda}(R_2)$，$\cdots$ 和群乘法表而完全确定。所以，通常给出标准矩阵群 $\Gamma^{\lambda}(G)$的方式是给出群生成元 R_1, R_2 的标准表示矩阵 $\Gamma^{\lambda}(R_1)$，$\Gamma^{\lambda}(R_2)$，$\cdots$。或即，给出 n_{λ} 个基矢各自在 R_1，R_2，$\cdots$ 作用下的变换即可。例如：对群 C_{3v} 给出下表：

表示基＼生成元	$\hat{C}_3^z$	$\hat{\sigma}_v^x$
A_1 a_1	a_1	a_1
A_2 a_2	a_2	$-a_2$
E X	$(-X+\sqrt{3}\ Y)/2$	X
E Y	$(-\sqrt{3}\ X-Y)/2$	$-Y$

参考式（2.1）可见，这个表就意味着下列表示矩阵：

$$\Gamma^{A_1}(\hat{C}_3^z)=1$$
$$\Gamma^{A_1}(\hat{\sigma}_v^x)=1$$
$$\Gamma^{A_2}(\hat{C}_3^z)=1$$
$$\Gamma^{A_2}(\hat{\sigma}_v^x)=-1$$

$$\Gamma^{E}(\hat{C}_3^z)=\begin{bmatrix}-1/2 & -\sqrt{3}/2\\ \sqrt{3}/2 & -1/2\end{bmatrix},\quad \Gamma^{E}(\hat{\sigma}_v^x)=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}$$

二、不可约表示的基

标准表示矩阵群 $\Gamma^{\lambda}(G)$确定后，表示空间 L（或基）的物理意义可以是很不相同的（如第二节所述）；即使在给定的一个具体

应用中，表示空间 L 的物理意义是确定的，但 n_λ 个基矢 $\vec{e}_i^{\lambda}$ 还有个公因子可供选择。下面就讨论构成和选择这些基矢的方法和与之有关的基矢的性质。

1. 基矢的正交（归一）性定理

群 G 的不等价不可约么正表示 $\Gamma^\lambda(G)$ 和 $\Gamma^\rho(G)$ 的基矢 $\vec{e}_i^{\lambda}$ 和 $\vec{e}_j^{\rho}$ 的内积

$$<\vec{e}_i^{\lambda},\vec{e}_j^{\rho}> = \delta_{\lambda\rho}\delta_{ij}\ <\vec{e}^{\lambda}\|\vec{e}^{\lambda}> \tag{2.84}$$

其中 $$<\vec{e}^{\lambda}\|\vec{e}^{\lambda}> = \frac{1}{n_\lambda}\sum_{i=1}^{n_\lambda} <\vec{e}_i^{\lambda},\vec{e}_i^{\lambda}>$$

是基矢 $\vec{e}_i^{\lambda}$ 的模，和基矢编号 i 无关，可称为约化元。

<证>

$$h<\vec{e}_i^{\lambda},\vec{e}_j^{\rho}> = \sum_{\alpha=1}^{h} <\vec{e}_i^{\lambda},\hat{\Gamma}(g_\alpha^{-1})\hat{\Gamma}(g_\alpha)\vec{e}_j^{\rho}>$$

$$=\sum_{\alpha=1}^{h} <\vec{e}_i^{\lambda},\hat{\Gamma}(g_\alpha)^{+}\hat{\Gamma}(g_\alpha)\vec{e}_j^{\rho}> = \sum_{\alpha=1}^{h}<\hat{\Gamma}(g_\alpha)\vec{e}_i^{\lambda},\hat{\Gamma}(g_\alpha)\vec{e}_j^{\rho}>$$

$$=\sum_{\alpha,k,l} <\vec{e}_k^{\lambda}\Gamma_{ki}^{\lambda}(g_\alpha),\vec{e}_l^{\rho}\Gamma_{lj}^{\rho}(g_\alpha)> = \sum_{\alpha,k,l}<\vec{e}_k^{\lambda},\vec{e}_l^{\rho}>\Gamma_{ki}^{\lambda}(g_\alpha)^{*}\Gamma_{lj}^{\rho}(g_\alpha)$$

$$=\frac{h}{n_\lambda}\sum_{kl} <\vec{e}_k^{\lambda},\vec{e}_l^{\rho}> \delta_{kl}\delta_{ij}\delta_{\lambda\rho}$$

$$=\delta_{\lambda\rho}\delta_{ij}\frac{h}{n_\lambda}\sum_{k=1}^{n_\lambda} <\vec{e}_k^{\lambda},\vec{e}_k^{\lambda}>$$

证完

证明中用到了广义正交定理。

<讨论>

1）根据这个定理，我们可令 $(\vec{e}_i^{\lambda},\vec{e}_i^{\lambda}) = <\vec{e}^{\lambda}\|\vec{e}^{\lambda}> = 1$，即令基矢归一化。但是，令基矢归一化后，对一给定不可约表示 Γ^λ，其 n_λ 个基矢 $\vec{e}_i^{\lambda}$ 还有个共同相因子 δ_λ 不定。不等价的两个不可约表示 Γ^λ 和 Γ^ρ 各自的公共相因子 δ_λ 和 δ_ρ 相互独立，可以自由选择。不同作者对 δ_λ $(\lambda=1,2,\cdots K)$ 的选择不同，这会影响到某些群系

数表中的值。使用时，若前后涉及几种表格，要注意使所用表格对应的 δ_λ 一致。

2）式（2.84）中重要的因子 $\delta_{\lambda\rho}$ 的意义：当基矢 $\vec{e}_i^\lambda$ 是自然空间标量函数 $\psi_i^\lambda(\vec{X})$ 时，其意义很容易看清楚。

此时，基矢的内积乃是全空间积分

$$<\vec{e}_i^\lambda, \vec{e}_j^\rho> = \int \psi_i^\lambda(\vec{X})^* \psi_j^\rho(\vec{X}) d\vec{X}$$

其值仅由被积函数

$$\Phi(\vec{X}) = \psi_i^\lambda(\vec{X})^* \psi_j^\rho(\vec{X})$$

的恒值成分（全空间平均值）$\Phi_1(\vec{X}) = \Phi$，所贡献，如图 2.1 所示［其中 B 区面积为 A 区和 C 区面积之差］，而这个 Φ_1 是直乘表示 $\Gamma^\lambda(G)^* \times \Gamma^\rho(G)$ 约化中恒等表示 $\Gamma_1(G)$ 的基。故仅当这种直乘表示约化中包含有恒等不可约表示 Γ_1 时，内积（2.84）才不为 0。约化中，Γ_1 出现的次数。

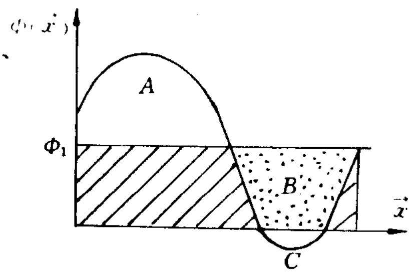


图 2.1 Φ (X)的积分

$$a_1 = \frac{1}{h} \sum_\alpha \chi_1^*(g_\alpha) [\chi_\lambda(g_\alpha)^* \chi_\rho(g_\alpha)]$$

$$= \frac{1}{h} \sum_\alpha \chi_\lambda(g_\alpha)^* \chi_\rho(g_\alpha) = \delta_{\lambda\rho} \tag{2.85}$$

这正是式（2.84）中因子 $\delta_{\lambda\rho}$ 出现的原因。

由此亦可见：$\Gamma^{\lambda *} \times \Gamma^\rho \supseteq \Gamma_1$ (2.86)

的条件是 $\Gamma^\lambda = \Gamma^\rho$ (2.87)

即 Γ^λ 和 Γ^ρ 要等价（选定标准矩阵后要相等）。

进一步推论：若 Γ^f 和/或 Γ^i 是可约表示，

则

$$\Gamma^{f*} \times \Gamma^i \supseteq \Gamma_1 \tag{2.88}$$

的条件是：Γ^f 和 Γ^i 的约化成份中有相同的不可约表示。这是以后更复杂的选择定律讨论的基础。

2. 投影算符

设 $\hat{\Gamma}(g_\alpha)$ 是表示空间 L 中由 g_α 诱导的幺正线性算符，对于不可约表示 Γ^λ，我们可根据所选定的"标准"矩阵群 $\Gamma^\lambda(G)$ 结构如下第一种投影标符，用它作用于所讨论的 L 空间的矢量上，可"投影"出该矢量所含的不可约基矢 $\vec{e}_i^\lambda$ 成份：

1）定义 $$\hat{P}_{ij}^\lambda = \frac{n_\lambda}{h}\sum_\alpha \Gamma_{ij}^\lambda(g_\alpha)^* \hat{\Gamma}(g_\alpha) \tag{2.89}$$

则 $$\hat{P}_{ij}^\lambda \vec{e}_k^\rho = \begin{cases} 0: \lambda\neq\rho \text{ 和/ 或 } j\neq k \\ \vec{e}_i^\lambda: \lambda=\rho \text{ 及 } j=k \end{cases} \tag{2.90}$$

< 证 > 利用广义正交定理 (2.51)有

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}^\lambda \vec{e}_k^\rho &= \frac{n_\lambda}{h}\sum_\alpha \Gamma_{ij}^\lambda(g_\alpha)^* \hat{\Gamma}(g_\alpha)\vec{e}_k^\rho \\ &= \frac{n_\lambda}{h}\sum_{\alpha l} \Gamma_{ij}^\lambda(g_\alpha)^* \Gamma_{lk}^\rho(g_\alpha)\vec{e}_l^\rho \\ &= \sum_l \delta_{\lambda\rho}\delta_{il}\delta_{jk}\vec{e}_l^\rho = \delta_{\lambda\rho}\delta_{jk}\vec{e}_i^\lambda \end{aligned}$$

证完

特别是 $$\hat{P}_{ii}^\lambda \vec{e}_k^\rho = \delta_{\lambda\rho}\delta_{ik}\vec{e}_i^\lambda = \begin{cases} 0: \lambda\neq\rho \text{ 和/ 或 } i\neq k \\ \vec{e}_i^\lambda: \lambda=\rho \text{ 及 } i=k \end{cases} \tag{2.91}$$

此式表明：$\hat{P}_{ii}^\lambda$ 作用于 L 空间的、我们用以投影出 Γ^λ 的基矢的任意矢量

$$\vec{f}=\sum_{\rho,k} C_{\rho k}\vec{e}_k^\rho$$

上，可得出正比于 $\vec{e}_i^\lambda$ 的矢量

$$\hat{P}_{ii}^\lambda \vec{f} = C_{\lambda i}\vec{e}_i^\lambda \tag{2.92}$$

再根据归一化条件和选定的各 δ_λ，我们可完全确定基矢 $\vec{e}_i^\lambda$ 。

由式 (2.89)可见：除需逐个作出 $\hat{\Gamma}(g_\alpha)\vec{f}$ $(\alpha=1,2,\cdots h)$ 外，这个投影算符 $\hat{P}_{ij}^\lambda$ 需要知道全部表示矩阵元 $\Gamma_{ij}^\lambda(g_\alpha)$ $(\alpha=1,2,\cdots h)$。

下面的第二种投影算符则只涉及表示特征标 χ_λ。

2）定义

$$\hat{P}^\lambda=\sum_i \hat{P}_{ii}^\lambda=\frac{n_\lambda}{h}\sum_\alpha \chi_\lambda(g_\alpha)^* \hat{\Gamma}(g_\alpha) \tag{2.93}$$

则易见

$$\hat{P}^\lambda\vec{f}=\sum_{i=1}^{n_\lambda} C_{\lambda i}\vec{e}_i^\lambda \tag{2.94}$$

式（2.93）中的 $\chi_\lambda(g_\alpha)^*$ 比(2.89)中的 $\Gamma_{ij}^\lambda(g_\alpha)^*$ 易得，但 $\hat{P}^\lambda$ 作用的结果为 $\vec{e}_i^\lambda$ 的线性组合。我们可用 $\hat{P}^\lambda$ 作用于那些我们正讨论并用以结构基矢的全部（或部份）矢量 $\vec{f}$，以得到 n_λ 个线性独立的 $\hat{P}^\lambda\vec{f}$。然后将它们正交归一化并选定相因子，就得到 n_λ 个基矢 $\vec{e}_i^\lambda$。显然，在此过程中，已经结构了自已的"标准"表示矩阵 $\Gamma^\lambda(g_\alpha)$ $(\alpha=1,2,\cdots h)$。只要不使用和这里的基选取得不同的已有群系数表，则这些基矢 $\vec{e}_i^\lambda$ 可用于进一步的计标，如能级等计算之中。

第七节　分子振动

作为群表示论的一个应用，本节介绍分子振动。目的在于说明，除了本书将重点阐述的群论在量子力学中的应用外，群论在诸如分子振动等经典物理和化学领域中也有应用。另方面，本节在引入振动的正则坐标同时引入正则位移概念，给通常容易引起模糊的某些概念和处理方法以较清晰的背景。

一、正则振动

1. 质量加权坐标

n个原子的分子的运动，可在固定于各原子平衡位置的n个互相平行、基为 $\vec{i}_\alpha$ $(\alpha=x,y,z)$的笛卡尔坐标中，用各原子偏离平衡位置的共$3n$个位移坐标 $X_i=X_\alpha(s)[i=1,2,\cdots 3n$。亦即 $i=(\alpha,s)$，其中 $\alpha=x,y,z;S=1,2,\cdots n$。下同] 来描述。

在简谐近似下,原子间相互作用位能可写为:

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i,j}B_{ij}X_iX_j \tag{2.95}$$

其中含有形如 X_iX_j $(i\neq j)$ 的混合项。系数 B_{ij} 是力常数

$$B_{ij}=\partial^2V/\partial X_i\partial X_j\mid_{X_S'=0} \quad （平衡构形） \tag{2.96}$$

哈密顿

$$H=T+V=\sum_i\frac{1}{2}m_i\dot{X}_i^2+V$$

经典运动方程

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(T-V)}{\partial\dot{X}_i}-\frac{\partial(T-V)}{\partial X_i}=0$$

化成

$$m_i\ddot{X}_i+\sum_j B_{ij}X_j=0 \tag{2.97}$$

引入质量加权坐标

$$a_i=\sqrt{m_i}X_i \tag{2.98}$$

则

$$H=\sum_i\frac{1}{2}\dot{a}_i^2+V \tag{2.99}$$

这时

$$V=\frac{1}{2}\sum_{ij}D_{ij}a_ia_j \tag{2.100}$$

其中

$$D_{ij}=B_{ij}/\sqrt{m_im_j} \tag{2.101}$$

为加权力常数。

运动方程 $$\ddot{a}_i(t)+\sum_j D_{ij}a_j(t)=0 \qquad (i=1,2,\cdots 3n) \tag{2.102}$$

这时,H 和运动方程已不显含质量 m_i,$\sqrt{m_i}$ 作为加权因子被吸收到加权坐标中,这对于含不同原子的分子比较方便。

2. 总位移矢量

1) 可以引入一个 $3n$ 维抽象空间 (总位移空间 L) 中的矢量—总位移 $\vec{q}$ 来描述系统的运动:

$$\vec{q}=\sum_{i=1}^{3n} a_i \vec{e}_i \tag{2.103}$$

这里,第 i 个基矢 $\vec{e}_i$ 是当 $X_i=1/\sqrt{m_i}$ 且其余 $X_s'=0$ 时系统的总位移。这种位移态被视为系统的一个基本的、"单位"的位移态(模)。因为这些模应是互相独立的,现引入这些基矢间的内积运算,使这 $3n$ 个基矢对这种运算是正交归一的:

$$(\vec{e}_i, \vec{e}_j)=\delta_{ij} \tag{2.104}$$

据此,作者建议用如下方法在自然空间形象的表示 $\vec{q}$ 和 $\vec{e}_i$:

A) 令各 $\vec{e}_i$ 的长度反比于 $\sqrt{m_i}$,宽度正比于 $\sqrt{m_i}$,起点和方向均和自然空间笛卡尔坐标系的基矢一样。

B) 由式 (2.103) 所定义的"和矢量" $\vec{q}$ 一般只能用 $3n$ 个自然空间矢量 $a_i\vec{e}_i$ 或 n 个 $\vec{q}_s=\sum_\alpha a_{\alpha s}\vec{e}_{\alpha s}$ 的集合,而不是用一个矢量来表示。亦即,最低限度,起点不同的矢量 $a_i\vec{e}_i$ 不能用平行四边形法则求和。

C) 内积 $(\vec{e}_i, \vec{e}_i)=1$ 不是正比于 $\vec{e}_i$ 的长度,而是正比于其面积;不同原子的基矢一定正交而不论其相互方向关系如何。

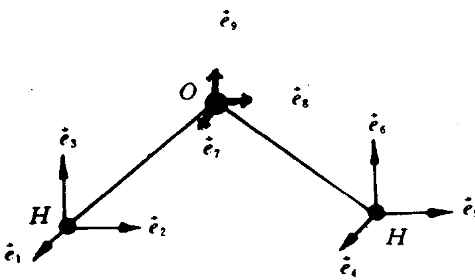


图 2.2 水分子中原子的位移坐标系

用这样的方法,水分子的位移模如图 2.2 所示。只要给出了 $\vec{q}(t)$,亦即给定 $3n$ 个 $a_i(t)$,则分子中各原子的运动情况可以一目了然,形象地体现了 $\vec{q}$ 及其描述的系统总位移运动状态。

2) 定义了空间 L 及其基矢 $\vec{e}_i$,描述一个位移态的总位移 $\vec{q}$ 就可用在以这些$\vec{e}_i$ 为基矢的表象中的列阵来表示:

$$\vec{q}=\begin{bmatrix} \vdots \\ a_i \\ \vdots \end{bmatrix} \qquad (i=1, 2, \cdots 3n) \tag{2.105}$$

于是,由式 (2.100)有:

$$2V=\sum_{ij} a_i D_{ij} a_j = [\cdots a_i \cdots]\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & D_{ij} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{2.106}$$

上式说明:可以引入 2 倍位能算符 $2\hat{V}$,矩阵 $[D_{ij}]$ 为算符$2\hat{V}$ 在上述表象中的矩阵表示,它是非对角的。而 $2V$ 则为 $2\hat{V}$ 在态 $\vec{q}$ 中的期望值。

3) 现寻求式 (2.102)的如下特解

$$a_i(t)=a_i e^{-i\omega t} \qquad (i=1, 2, \cdots 3n) \tag{2.107}$$

于是由式 (2.102)可导出各振幅 a_i 所满足的如下形式的本征方程:

$$\sum_j D_{ij} a_{j\mu}=\omega_\mu^2 a_{i\mu} \qquad (i=1, 2, \cdots 3n) \tag{2.108}$$

其中,下标μ 标志此方程的第μ 个特解 ($\mu=1, 2, \cdots 3n$),$a_{i\mu}$ 可视为$2\hat{V}$ 的本征位移态$\vec{q}_\mu$ 在上述表象中的列阵表示分量。

3. 位能矩阵 $[D_{ij}]$ 的对角化

1) 如上所述,式 (2.108)就是写于上述表象的下述本征方程

$$2\hat{V}\vec{q}_\mu=\omega^2_\mu \vec{q}_\mu \tag{2.110}$$

设这样的本征态矢 $\vec{q}_\mu$ 已得到,共有 $3n$ 个 ($\mu=1, 2,\cdots 3n$)。它们正交归一化后记为 $\vec{u}_\mu$:

$$(\vec{u}_\mu, \vec{u}_\gamma)=\delta_{\mu\gamma} \tag{2.111}$$

亦即
$$\sum_i a_{i\mu} a_{i\gamma}=\delta_{\mu\gamma} \tag{2.112}$$

且有
$$\sum_\mu a_{i\mu} a_{j\mu}=\delta_{ij} \qquad \text{(完备性)} \tag{2.113}$$

则以这 $3n$ 个本征矢拼成的 $3n\times 3n$ 实正交矩阵

$$A=\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & a_{i\mu} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \quad \begin{pmatrix} i=1,\ 2,\ \cdots 3n \\ \mu=1,\ 2,\ \cdots 3n \end{pmatrix} \tag{2.114}$$

作相似变换就可对角化 $[D_{ij}]$ 矩阵:

$$\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & D_{ij} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \Omega_{\mu\nu} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & (A^{-1})_{\mu i} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & D_{ij} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & (A)_{j\nu} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \tag{2.115}$$

即
$$D_{ij} \longrightarrow \Omega_{\mu\nu}=\sum_{ij}(A^{-1})_{\mu i}\, D_{ij}\,(A)_{j\nu}$$

$$=\sum_{i} a_{i\mu}\, \omega_{\nu}^{2}\, a_{i\nu}=\omega_{\nu}^{2}\, \delta_{\mu\nu} \tag{2.116}$$

可见它确是对角化的。上述推导中用到了式(2.108)和式(2.112)。

2)这个相似变换相当于 L 空间的基发生了下述变换:

$$[\cdots \vec{e}_i \cdots] \longrightarrow [\cdots \vec{u}_\mu \cdots]=[\cdots \vec{e}_j \cdots]\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & a_{j\mu} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \tag{2.117}$$

即基矢量 $$\vec{e}_i \longrightarrow \vec{u}_\mu=\sum_j \vec{e}_j\, a_{j\mu} \quad (\mu=1,\ 2,\cdots 3n) \tag{2.118}$$

这里 $\vec{u}_\mu$ 称为正则位移基矢。而未进行变换的位移态 $\vec{q}$ 的坐标则由式(2.105)的 a_i 变换为正则(位移)坐标 Q_μ:

$$\begin{bmatrix} \vdots \\ a_i \\ \vdots \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} \vdots \\ Q_\mu \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & (A^{-1})_{\mu j} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{2.119}$$

即坐标 $$a_i \rightarrow Q_\mu=\sum_j (A^{-1})_{\mu j}\, a_j=\sum_j a_j a_{j\mu} \quad (\mu=1,2,\cdots 3n) \tag{2.120}$$

注意变换(2.118)和(2.120)的相似性。其逆变换为:

$$Q_\mu \rightarrow a_j=\sum_\mu a_{j\mu}\, Q_\mu \qquad (j=1,2,\cdots 3n) \tag{2.121}$$

此式不难由式(2.120)及(2.113)证明。

作变换(2.118)后,$\hat{V}$ 的期望值 V 从式(2.106)改由下式计算:

$$V=\frac{1}{2}\left[\cdots Q_\mu\cdots\right]\begin{bmatrix}\cdot & \cdot & \cdot\\ \cdot\Omega_{\mu\nu} & & \cdot\\ \cdot & \cdot & \cdot\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\vdots\\ Q_\nu\\ \vdots\end{bmatrix}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_\mu \omega_\mu^2 Q_\mu^2 \tag{2.122}$$

不再像式 (2.106)那样含有交叉项了。

3)由于变换中态矢 $\vec{q}$ 保持不变

$$\vec{q}=\sum_\mu Q_\mu\vec{u}_\mu=\sum_{\mu,j,i}(a_j a_{j\mu})(\vec{e}_i a_{i\mu})$$

$$=\sum_{ij} a_j\vec{e}_i\delta_{ij}=\sum_i a_i\vec{e}_i \tag{2.123}$$

故 $$|\vec{q}|^2=\sum_i a_i^2=\sum_\mu Q_\mu^2 \tag{2.124}$$

考虑含时间的 $\vec{q}(t)=\sum_i a_i(t)\vec{e}_i=\sum_\mu Q_\mu(t)\vec{u}_\mu$，有：

$$\frac{1}{2}(\dot{\vec{q}}(t),\dot{\vec{q}}(t))=T=\frac{1}{2}\sum_i \dot{a}_i(t)^2=\frac{1}{2}\sum_\mu \dot{Q}_\mu(t)^2 \tag{2.125}$$

其中 $$a_i(t)=\sum_\mu a_{i\mu}Q_\mu(t) \tag{2.121'}$$

从而 $$H=T+V=\frac{1}{2}\sum_\mu^{3n}\left[\dot{Q}_\mu(t)^2+\omega_\mu^2 Q_\mu(t)^2\right] \tag{2.126}$$

运动方程现成为:

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial(T-V)}{\partial\dot{Q}_\mu}\right]-\frac{\partial(T-V)}{\partial Q_\mu}=0$$

即 $$\ddot{Q}_\mu+\omega_\mu^2 Q_\mu=0\qquad(\mu=1,2,\cdots 3n) \tag{2.127}$$

将此式和式 (2.102)比较表明,变换后的 $3n$ 个振模 $\vec{u}_\mu$ 是相互独立的:与之相应的正则坐标 Q_μ 各自满足独立的简谐振动方程,特征频率为 ω_μ;而各 $\vec{u}_\mu$ 则满足式 (2.110),为位能算符 $\hat{V}$ 的正交归一本征态,本征值为 $\omega_\mu^2/2$。以上从式(2.110)到式(2.126)详尽地演述了矩阵 $[D_{ij}]$ (或 $[H_{ij}]$)对角化的过程,它是和本征方程(2.108)的求解等价的,这就是线性组合原来的表象基矢 $\vec{e}_i$ 成为 $2\hat{V}$ 的本征矢 $\vec{u}_\mu$ 并作为新表象基矢的过程,我们详细地演述了它,因为以后 (例如第四、七、九章等)还要多次提到它。

1) 由式(2.118)可见，正则位移基矢 $\vec{u}_\mu$ 描述第 μ 种正则振动的模式、它是变换后的第 μ 个基本的、“单位”的总位移矢量，描述 $3n$ 自由度系统相应的一个位移态。它在式 (2.118)中的前三个分量写为小列阵

$$\begin{bmatrix} a_{1\mu} \\ a_{2\mu} \\ a_{3\mu} \end{bmatrix}$$

就表示在基系$[\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3]=[\vec{e}_{x1}, \vec{e}_{y1}, \vec{e}_{z1}]$中，第一个原子在振模$\vec{u}_\mu$中的位移，也即此原子在振模 $\vec{u}_\mu$ 中的偏振矢的加权坐标表示；第二个原子的位移也类似…。知道了 $3n$ 个 $a_{j\mu}$ ($j=1, 2, \cdots 3n$)，就可画出振模$\vec{u}_\mu$在 L 空间的表示或上述形象表示。

注意，前述式 (2.118)和 (2.120)的相似性使我们在不引入正则位移基 $\vec{u}_\mu$ 的情况下，可以根据 Q_μ 表示式(2.120)中的系数 $a_{i\mu}$ 的值画出相应正则模的图示。许多书都是这样处理的。但在具体处理中有时会出现位移基矢和位移坐标两概念含糊混淆在一起的情况。

2)由式(2.123)可见，正则坐标 Q_μ 表示在一个位移态 $\vec{q}$ 中振模 $\vec{u}_\mu$ 被激发的程度。Q_μ 是 $\vec{q}$ 在基矢 $\vec{u}_\mu$ 上的分量坐标。

在经典力学中，Q_μ是时间t的函数。它是前述方程(2.127)的解。

所以
$$Q_\mu(t)=Q_\mu e^{-i(\omega_\mu t+\delta_\mu)} \tag{2.128}$$

其中振幅 Q_μ 和初始相位因子 δ_μ 均由初始条件决定。若除Q_μ外，其它一切 Q_s'都为零，即仅振模 $\vec{u}_\mu$ 被激发，则由式 (2.121)，加权位移 $a_j(t)$ 作为式 (2.102)的一个特解写为：

$$a_j(t)=a_{j\mu}Q_\mu(t)=a_{j\mu}Q_\mu e^{-i(\omega_\mu t+\delta_\mu)} \quad (j=1, 2,\cdots 3n) \tag{2.129}$$

即各原子以相同的频率ω_μ和初相位 δ_μ 作 $\vec{u}_\mu$ 模式的振动。在此模式中，第i个原子振幅正比于变换系数$a_{j\mu}$。

二、群论在正则振动中的应用

1. 基本原则

1) 设作为原子集合的一个分子的哈密顿对于一个由空间对

称操作 g_α $(\alpha=1, 2, \cdots)$构成的群 G 是不变的（即任一操作 g_α 使分子在空间的构形变成与之等价的构形），则任一 g_α 将诱导分子总位移基 $(\vec{e}_1, \vec{e}_2 \cdots)$ 的一个 $3n$ 维实正交变换 $\Gamma(G)$:

$$\vec{e}_i \xrightarrow{g_\alpha} \hat{P}(g_\alpha)\vec{e}_i = \vec{f}_i = \sum_{j=1}^{3n} \vec{e}_j \Gamma_{ji}(g_\alpha) \qquad (i=1, 2, \cdots 3n) \tag{2.130}$$

且
$$|\vec{f}_i|^2 = |\vec{e}_i|^2 \tag{2.131}$$

式(2.130)所根据的是总位移空间 L 的基 $[\cdots\vec{e}_i\cdots]$ 的完全性；式(2.131)的根据是 g_α 使分子变到等价构形：位移态 $\vec{f}_i$ 对应的激发原子必和 $\vec{e}_i$ 对应的激发原子等价，两原子具有相同的质量 m、因而具有模（长和宽）相同的位移基矢，只是指向可能不同。例如水分子的图 2.2 中，对通过其中心的面 σ_{xz} 的反射使 $\vec{e}_1$ 变成 $\vec{f}_1=\vec{e}_4$，使 $\vec{e}_2$ 变成 $\vec{f}_2=-\vec{e}_5\cdots$。

2）因系统的位能对于所有 g_α 所诱导的变换 $\hat{P}(g_\alpha)$ 都是不变的：

$$\hat{V} \xrightarrow{g_\alpha} \hat{P}(g_\alpha)\hat{V}\hat{P}(g_\alpha)^{-1} = \hat{V}$$

$$[\hat{P}, \hat{V}] = 0 \tag{2.132}$$

故正则位移基矢 $\vec{u}_\mu$ 在 g_α 诱导下只能变为具有同一频率 ω_μ 的位移态矢 $\vec{u}_\mu' = \hat{P}(g_\alpha)\vec{u}_\mu$:

$$\hat{V}\vec{u}_\mu' = \hat{V}\hat{P}(g_\alpha)\vec{u}_\mu = \hat{P}(g_\alpha)\hat{V}\vec{u}_\mu$$

$$= \hat{P}(g_\alpha)(\omega_\mu^2/2)\vec{u}_\mu = (\omega_\mu^2/2)\hat{P}(g_\alpha)\vec{u}_\mu = (\omega_\mu^2/2)\vec{u}_\mu' \tag{2.133}$$

所以，若有 n_λ 个 $\vec{u}_\mu = \vec{u}_{\lambda m}$ $\quad (m=1, 2, \cdots n_\lambda)$

$$[\cdots\vec{u}_{\lambda m}\cdots] = [\vec{u}_{\lambda 1}, \vec{u}_{\lambda 2}, \cdots \vec{u}_{\lambda n_\lambda}] \tag{2.134}$$

具有相同频率 ω_λ，则它们给出群 G 的一个 n_λ 维表示：

$$\hat{P}(g_\alpha)\vec{u}_{\lambda m} = \vec{u}_{\lambda m}' = \sum_{n=1}^{n_\lambda} \vec{u}_{\lambda n}\Gamma_{nm}^{\lambda}(g_\alpha) \quad (m=1, 2, \cdots n_\lambda) \tag{2.135}$$

若无偶然简并[1)]，每个振频 ω_λ 就对应一个 n_λ 维不可约么正表示 $\Gamma^\lambda(G)$，对应于 n_λ 个正则位移基矢 (2.134)。

3) 前述矩阵 $[D_{ij}]$ 通过相似变换 (2.115)的对角化,或即式(2.118)中由基 $[\cdots\vec{e}_i\cdots]$ 向基$[\cdots\vec{u}_\mu\cdots]$ 的变换,现在就对应于群 G 的上述 $3n$ 维表示 $\Gamma(G)$向不可约表示 $\Gamma^\lambda(G)$的约化:

$$\Gamma(G)=\oplus\sum_{\lambda=1}^{k}\sum_{\eta=1}^{a_\lambda}\Gamma^{\lambda\eta}(G) \tag{2.136}$$

基变换式 (2.118)中的 $\mu=(\lambda,\eta,m)$ (2.137)

其中: $\lambda=1,2,\cdots k$ 用以区别不同类型的不可约表示。

$\eta=1,2,\cdots a_\lambda$ 用以区别多次出现的同种不可约表示。

$m=1,2,\cdots n_\lambda$ 用以区别给定不可约表示的不同基矢。

显然有

$$\sum_{\lambda=1}^{k}a_\lambda n_\lambda=3n \tag{2.138}$$

以及

$$\omega_\mu=\omega_{\lambda\eta} \tag{2.139}$$

于是,群论在正则振动中的应用主要在下述几方面:

A. 用分子对称群 G 的不可约表示 $\Gamma^\lambda(G)$对正则模 $\vec{u}_\mu$ 进行分类和标志:

$$\vec{u}_\mu=\vec{u}_{\lambda\eta m} \tag{2.140}$$

与此同时,可判定各正则振模的简并度和变换性。

B. 由 $\Gamma(G)$的特征标 $\chi_\Gamma(G)$,利用式 (2.58)很容易求出约化中 $\Gamma^\lambda(G)$出现的次数 a_λ。若 $a_\lambda=0$,则不存在 $\Gamma^{(\lambda)}$型的振模。实际上,常可用视察法求 $\chi_\Gamma(G)$。

C. 用群 G 的投影算符方法可以由基矢 $\vec{e}_i$ 组合出正则位移基矢 $\vec{u}_\mu$,从而简化定量计算,因为 $\vec{u}_\mu$ 在频率 ω_μ 以及振动态跃迁强度的计算中要用到。以声子能量 $\hbar\omega_\mu$ 的计算原则为例:

当 $a_\lambda=1$ 时,由投影算符法求出任一个 $\vec{u}_{\lambda m}$ $(m=1,2,\cdots n_\lambda)$,例如 $\vec{u}_{\lambda 1}$后,就去求 $2\hat{V}$ 在 $\vec{u}_{\lambda 1}$ 为基的 1×1 表象中的矩阵元 $\Omega_{\lambda 1,\lambda 1}=\omega^2_\lambda$,具体地说,如果知道了式 (2.101)的矩阵元 D_{ij},可将 $\vec{u}_{\lambda 1}$ 展为 $\vec{e}_j$ 线

1) 详见第四章第一节讨论。

性组合的系数 $a_{j\lambda 1}$ 代入式 (2.108),根据 D_{ij} 值算出 $\omega_\mu=\omega_\lambda$。如果 $a_{j\lambda 1}$ 有许多为零,则式 (2.108)对 j 的求和项数不多;否则,实际计算中运用了一些技巧。例如,引入内坐标代替笛卡尔坐标,目的在于减少式 (2.118)中的求和等等。

当 $a_\lambda\neq 1$ 时,就要用投影算符求出 a_λ 个 $\vec{u}_{\lambda\eta 1}$ ($\eta=1, 2, \cdots a_\lambda$),然后求力常数在这 a_λ 个 $\vec{u}_{\lambda\eta 1}$ 为基的 $a_\lambda\times a_\lambda$ 表象中的矩阵。它一般是非对角化的。对角化以后就得到 a_λ 个 ω_λ 及对应的,真正存在的振模。详见式 (4.32)后的讨论。

总之,投影算符法的应用,使我们不必去对角化 $3n\times 3n$ 的力常数矩阵而代之以对角化 $a_\lambda\times a_\lambda$ 维的矩阵。

D. 根据 A 和 B,可用直乘表示约化的方法判断振动跃迁的选择定则,详见第四章第四节。

上述 A、B、D 的几种应用是比较定性的,工作量不大。这里的应用原则 A— D,都普遍应用在第四章和以后的讨论中。

下面以水分子为例,讨论求振模类型及正则位移基 $\vec{u}_\mu$ 的方法。

2. 例: 水分子

水分子位移的 Y— Z 面投影如图 2.3 所示。分子质心在 C 点,其对称群为 C_{2v},群 C_{2v} 的特征标表见附录 I。

(1)据特征标判断水分子正则振模类型:

1) 用视察法求 9 个 $\vec{e}_i$ 给出的 9×9 表示 Γ 的特征标 χ_Γ:在群 C_{2v} 的某一元素作用下,第 i 个原子的 $\vec{e}_{Xi}$,$\vec{e}_{Yi}$,$\vec{e}_{Zi}$ 一般都要变成别的

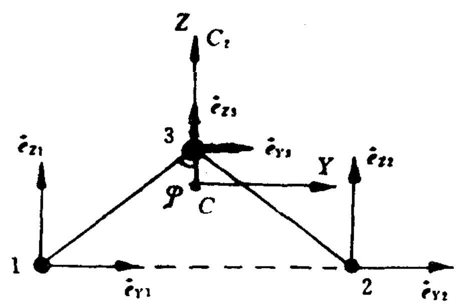


图2.3 水分子位移投影图

$\vec{e}_{\alpha i}$，从而对 χ_Γ 的贡献为0；只有不动的原子的$\vec{e}_\alpha$可能不变或反号，从而贡献 1 或 （－1）。如此得到 $\chi_\Gamma(C_{2v})$为：

$$\chi_\Gamma(\hat{E})=9\ ,\ \chi_\Gamma(\hat{C}_2)=-1,\ \ \chi_\Gamma(\hat{\sigma}_v)=1,\ \chi_\Gamma(\hat{\sigma}_v')=3 \qquad (2.141)$$

2）用公式 (2.58)或视察法，借助群 C_{2v}的特征标表不难看出下列约化关系：

$$\Gamma=3A_1\oplus A_2\oplus 2B_1\oplus 3B_2 \qquad (2.142)$$

3）据特征标表所注明的各表示的若干基矢，知水分子整体平移对应表示

$$\Gamma_t=A_1\oplus B_1\oplus B_2 \qquad (2.143)$$

转动对应 $$\Gamma_r=A_2\oplus B_1\oplus B_2 \qquad (2.144)$$

所以振模 $$\Gamma_v=\Gamma-(\Gamma_t+\Gamma_r)=2A_1\oplus B_2 \qquad (2.145)$$

它们都是一维的。

(2) 用投影算符法求正则位移基 (振模)$\vec{u}_\mu^v$：

1）$\vec{u}_{B_2}^v$：

据式 (2.93)和群特征标表，投影算符

$$\hat{P}^{B_2}=[\hat{P}(E)-\hat{P}(C_2)-\hat{P}(\sigma_v)+\hat{P}(\sigma_v')]/4$$

因式 (2.142)中的 Γ 含有 3 个 B_2，故要找出 3 个线性独立的$\vec{u}_{B_2}$：

$$\hat{P}^{B_2}\vec{e}_{y1}=[\vec{e}_{y1}-(-\vec{e}_{y2})-(-\vec{e}_{y2})+\vec{e}_{y1}]/4=(\vec{e}_{y1}+\vec{e}_{y2})/2$$

$$\hat{P}^{B_2}\vec{e}_{z1}=[\vec{e}_{z1}-\vec{e}_{z2}-\vec{e}_{z2}+\vec{e}_{z1}]/4=(\vec{e}_{z1}-\vec{e}_{z2})/2$$

$$\hat{P}^{B_2}\vec{e}_{y3}=[\vec{e}_{y3}-(-\vec{e}_{y3})-(-\vec{e}_{y3})+\vec{e}_{y3}]/4=\vec{e}_{y3}$$

用 $\hat{P}^{B_2}$作用于另六个 $\vec{e}_i$的结果，或重复上述三个、或为 0。

用投影算符法这样求出的三个 B_2 型基矢，通常每个都是 $\vec{u}_{B_2}^v$，$\vec{u}_{B_2}^t$ 和 $\vec{u}_{B_2}^r$ 的线性组合，反之亦然。我们现在要求出 $\vec{u}_{B_2}^v$ 将它写成以下线性组合：(未归一化)

$$\vec{u}_{B_2}^v=(\vec{e}_{y1}+\vec{e}_{y2})+a\vec{e}_{y3}+b(\vec{e}_{z1}-\vec{e}_{z2}) \qquad (2.146)$$

其中 a 和 b 是待定系数，可用以下办法确定：

首先使其和 $\vec{u}_{B_2}^{t}$ 正交。由特征标表看出 Y 是 B_2 型基，故对 $\vec{u}_{B_2}^{v}$ 加上质心坐标 Y_C^0 的位移 $Y_C=0$ 的条件

$$\sum_i m_i Y_i = \left(\sum_i m_i\right) Y_c = 0$$

即可。在振动模式 $\vec{u}_{B_2}^{v}$ 的 (2.146) 中代入上式，注意到 $\vec{e}_{y1}$、$\vec{e}_{y2}$ 的 $Y_{1,2}=1/\sqrt{m_H}$，$\vec{e}_{y3}$ 的 $Y_3=\dfrac{1}{\sqrt{m_O}}$，$\vec{e}_{z1}$ 的 $Y_1=0$ 等，得到：

$$m_H\left(\frac{1}{\sqrt{m_H}}+\frac{1}{\sqrt{m_H}}\right)+a\ m_O\ \frac{1}{\sqrt{m_O}}=0$$

解出

$$a=-2\sqrt{m_H/m_O} \tag{2.147}$$

其次使其和 $\vec{u}_{B_2}^{r}$ 正交。由于绕 X 轴转动 R_x 是 B_2 型基，故若设 $\vec{R}_i^o$ 和 $\vec{R}_i$ 分别是第 i 个原子的平衡位置和位移，则应在 $\vec{u}_{B_2}^{v}$ 的式 (2.146) 中附加条件

$$\sum_i m_i\,(\vec{R}_i^o\times\vec{R}_i)_x=\sum_i m_i\,(Y_i^o Z_i-Z_i^o Y_i)=0$$

亦即

$$m_H\left(Y_1^o\ \frac{b}{\sqrt{m_H}}\ -Z_1^0\ \frac{1}{\sqrt{m_H}}\right)$$

$$+m_H\left(Y_2^0\ \frac{(-b)}{\sqrt{m_H}}\ -Z_2^0\ \frac{1}{\sqrt{m_H}}\right)+m_O\left(-Z_3^0\ \frac{a}{\sqrt{m_O}}\right)=0$$

即

$$\sqrt{m_H}\,[b\,(Y_1^0-Y_2^0)-(Z_1^0+Z_2^0)]-\sqrt{m_O}\,aZ_3^0=0 \tag{2.148}$$

由图 2.3 可见：

$$Z_1^0 = Z_2^0 = -\frac{m_O}{2m_H} Z_3^0 \tag{2.149}$$

$$Y_1^0 = -Y_2^0 = (Z_1^0 - Z_3^0)\operatorname{tg}\varphi = -\left(\frac{m_O}{2m_H}+1\right) Z_3^0 \cdot \operatorname{tg}\varphi \tag{2.150}$$

故将式 (2.149)(2.150)及 (2.147)代入 (2.148)中得到

$$\sqrt{m_H}\left[-2b\left(\frac{m_O}{2m_H}+1\right)\operatorname{tg}\varphi + \frac{m_O}{m_H}\right] Z_3^0 + 2\sqrt{m_H}\, Z_3^0 = 0$$

即 $$-b\left(\frac{m_O}{m_H}+2\right)\operatorname{tg}\varphi + \left(\frac{m_O}{m_H}+2\right) = 0$$

解出 $$b = \operatorname{ctg}\varphi \tag{2.151}$$

将式 (2.147)和(2.151)代入 (2.146),得

$$\vec{u}_{B_2}^{v} = (\vec{e}_{y1}+\vec{e}_{y2}) - 2\sqrt{\frac{m_H}{m_O}}\,\vec{e}_{y3} + \frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}(\vec{e}_{z1}-\vec{e}_{z2})$$

$$\sim \frac{1}{\sqrt{m_H}}\left[(\sin\varphi\ \vec{e}_{y1} + \cos\varphi\ \vec{e}_{z1}) + (\sin\varphi\ \vec{e}_{y2} - \cos\varphi\ \vec{e}_{z2})\right]$$

$$-\frac{2}{\sqrt{m_O}}\sin\varphi\ \vec{e}_{y3}$$

$$= \frac{1}{m_H}\left[(\sin\varphi\,\vec{j}_1 + \cos\varphi\,\vec{k}_1) + (\sin\varphi\,\vec{j}_2 - \cos\varphi\,\vec{k}_2)\right]$$

$$-\frac{2}{m_O}\sin\varphi\,\vec{j}_3$$

由此不难作出正则振模 $\vec{u}_{B_2}^{v}$,如图2.4所示,其中引入虚线构成三角形以说明相应的投影关系。

2) $\vec{u}^{v}_{A_1\eta}$ $(\eta=1, 2,)$:类似于(1)例,有:

$$\hat{P}^{A_1}= [\hat{P}(E)+\hat{P}(C_2)+\hat{P}(\sigma_v)+\hat{P}(\sigma_v')]/4$$

$$\hat{P}^{A_1}\vec{e}_{z1}=(\vec{e}_{z1}+\vec{e}_{z2})/2$$

$$\hat{P}^{A_1}\vec{e}_{z3}=\vec{e}_{z3}$$

$$\hat{P}^{A_1}\vec{e}_{y1}=(\vec{e}_{y1}-\vec{e}_{y2})/2$$

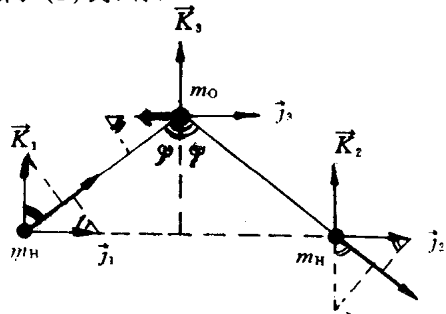


图 2.4 水分子的振模$\vec{u}^{v}_{B_2}$

令 $\vec{u}^{v}_{A_1}=(\vec{e}_{z1}+\vec{e}_{z2})+a\,\vec{e}_{z3}+b\,(\vec{e}_{y1}-\vec{e}_{y2})$

质心z向不动条件 $(\sum_i m_i)Z_C=\sum_i m_i Z_i=0$

代入 $\vec{u}^{v}_{A_1}$ 中得 $m_H\left(\frac{1}{\sqrt{m_H}}+\frac{1}{\sqrt{m_H}}\right)+m_O\frac{a}{\sqrt{m_O}}=0$

解得 $\begin{cases} a=-2\sqrt{m_H/m_O} \\ b\text{ 不定} \end{cases}$

可选 $\vec{u}^{v}_{A_1 1}=(\vec{e}_{z1}+\vec{e}_{z2})-2\sqrt{\frac{m_H}{m_O}}\,\vec{e}_{z3}$

$\vec{u}^{v}_{A_1 2}=\vec{e}_{y1}-\vec{e}_{y2}$

为表象的基、写出 $2\hat{V}$在此表象中的 2×2 矩阵 Ω'_{ij}。因为这两个基都是 A_1 型的,Ω'_{ij} 一般不是对角化的。对角化这个矩阵,可解得两个本征值$\omega^2_{A_1}$ 以及相应的实际存在的两个$\vec{u}^{v}_{A_1}$,其中每一个都是$\vec{u}^{v}_{A_1 1}$和 $\vec{u}^{v}_{A_1 2}$ 的线性迭加,迭加系数和力常数矩阵元 Ω'_{ij} 的值有关,只有知道了这些矩阵元的值才能最后确定这两个实际存在的 A_1 型振模。

第八节　实表示和复表示

在以后讨论时间反演简并等问题时，需要知道一个不可约表示和它的复共轭表示的关系。按这个关系，可将不可约表示分为 a、b、c 三类。本节讨论这三类的定义，鉴别和性质。

一、三类不可约幺正表示及其鉴别

< 分类 >

1. a 类：实表示。表示 $\Gamma^{\lambda}(G)$ 的矩阵元都是实数。因而和其复表示相同：

$$\Gamma^{\lambda}_{ij}(R)=\Gamma^{\lambda}_{ij}(R)^{*} \tag{2.152}$$

凡是通过幺正相似变换能化成满足式 (2.152) 的表示均属此类。

2. b 类：特征标为复数，因而和其复表示不等价。

3. c 类：特征标为实数，但不能通过（幺正）相似变换化成满足式 (2.152) 的实表示，即它不等价于实表示（不属 a 类）。因而它和其复表示不同，但与之等价（有相同特征标）：

$$U^{-1}\Gamma^{\lambda}(R)U=\Gamma^{\lambda}(R)^{*} \tag{2.153}$$

< 鉴别 >

$$C^{(\lambda)}=\frac{1}{h}\sum_{R}\chi_{\lambda}(R^{2})=\begin{cases}1 & \text{a 类}\\ 0 & \text{b 类}\\ -1 & \text{c 类}\end{cases} \tag{2.154}$$

式中求和遍及群 G 的全部元素 R。

< 证 明 >

1. 式 (2.153) 中的幺正矩阵对 a 类和 c 类只能是对称或反对称的，因而式 (2.154) 中的 $C^{(\lambda)}$ 只能取 1 或 (-1) 的值。证明如下：

1) a 类和 c 类的 $\Gamma^{\lambda}(G)$，其特征标 $\chi_{\lambda}(G)$ 为实，故而 $\Gamma^{\lambda}(G)$ 和 $\Gamma^{\lambda}(G)^{*}$ 可用幺正相似变换 U 相联系：

$$\Gamma^{\lambda}(G)^{*}=U^{-1}\Gamma^{\lambda}(G)U \tag{2.153$'$}$$

其中
$$U^{-1}=U^{+} \tag{2.155}$$
取式 (2.153)′的复共轭
$$\Gamma^{\lambda}(G)=U^{-1*}\Gamma^{\lambda}(G)^{*}U^{*} \tag{2.156}$$
将式 (2.156)代入式 (2.153)′得:
$$\Gamma^{\lambda}(G)^{*}=U^{-1}U^{-1*}\Gamma^{\lambda}(G)^{*}U^{*}U$$
即
$$U^{*}U\Gamma^{\lambda}(G)^{*}=\Gamma^{\lambda}(G)^{*}U^{*}U$$
据舒尔定理一
$$U^{*}U=\mu E$$
或
$$U^{*}=\mu U^{-1}=\mu U^{+}=\mu\widetilde{U}^{*}=\mu(\mu\widetilde{U}^{+})=\mu^{2}U^{*}$$
故
$$\mu^{2}=1 \quad 或 \quad \mu=\pm 1$$
即
$$U^{*}=\pm U^{-1}=\pm U^{+} \tag{2.157}$$
故
$$U=\pm\widetilde{U} \tag{2.158}$$

2)将式 (2.156)代入式 (2.154)中,利用广义正交定理及式 (2.158)得:

$$C^{(\lambda)}=\frac{1}{h}\sum_{R}\chi_{\lambda}(R^{2})=\frac{1}{h}\sum_{R,i,j}\Gamma^{\lambda}_{ij}(R)\Gamma^{\lambda}_{ji}(R) \tag{2.159}$$
$$=\frac{1}{h}\sum_{R,i,j,\alpha,\beta}(U^{-1})^{*}_{i\alpha}\Gamma^{\lambda}_{\alpha\beta}(R)^{*}U^{*}_{\beta j}\Gamma^{\lambda}_{ji}(R)$$
$$=\frac{1}{n_{\lambda}}\sum_{i,j,\alpha,\beta}(U^{-1})^{*}_{i\alpha}U^{*}_{\beta j}\delta^{*}_{\alpha j}\delta_{\beta i}$$
$$=\frac{1}{n_{\lambda}}\sum_{ij}(U^{-1})^{*}_{ij}U^{*}_{ij}=\frac{1}{n_{\lambda}}\sum_{ij}[(U^{-1})_{ij}\widetilde{U}_{ji}]^{*}$$
$$=\pm\frac{1}{n_{\lambda}}\sum_{i}\delta_{ii}=\pm 1 \tag{2.160}$$

当式 (2.158)右端取正号时,式 (2.160) 右端也取正号,即 $C^{(\lambda)}=1$。

2. a 类的 $C^{(\lambda)}=1$; 反之, $C^{(\lambda)}=1$ 者必为 a 类

1)将式 (2.152)代入式 (2.159)得

$$C^{(\lambda)}=\frac{1}{h}\sum_{R,i,j}\Gamma^{\lambda}_{ij}(R)^{*}\Gamma^{\lambda}_{ji}(R)=\frac{1}{n_{\lambda}}\sum_{i,j}\delta_{ij}\delta_{ji}$$

$$= \frac{1}{n_\lambda} \sum_i \delta_{ii} = 1 \tag{2.161}$$

2）由式 (2.160)和 (2.158)可见，当$C^{(\lambda)}=1$时式 (2.153)′的 U 为对称的，再结合式 (2.155)和 (2.157)，它满足如下对称么正条件：$U^*U=E$　　及　　$\widetilde{U}=U$　　(2.162)

现证明，可以找到对称么正矩阵 B 使

$$B^2=U \tag{2.163}$$

并利用这个 B 矩阵可将 $\Gamma^\lambda(G)$化成实矩阵：

A. 注意到对称么正的 B 矩阵满足条件

$$B^*B=E \quad 及 \quad \widetilde{B}=B \tag{2.164}$$

易见式 (2.163)中的 U 确实满足式 (2.162)；另方面，式 (2.163)的矩阵元

$$U_{ij}=\sum_k B_{ik}B_{kj} \tag{2.165}$$

由于 U 和 B 分别满足同样的条件 (2.162)及 (2.164)，故独立的未知数B_{ij}的个数等于独立的 U_{ij} 的个数、等于式 (2.165)所给出的联立方程的个数，从而当 U给定时式 (2.163)中的 B 矩阵可以找到。

B. 将 $\Gamma^\lambda(G)$作相似变换

$$\overline{\Gamma}^\lambda(G)=B^{-1}\Gamma^\lambda(G)B \tag{2.166}$$

则由式 (2.164)、(2.153)′和 (2.163)有

$$\begin{aligned}\overline{\Gamma}^\lambda(G)^* &= B^{-1*}\Gamma^\lambda(G)^*B^*=B\Gamma^\lambda(G)^*B^{-1}\\ &=BU^{-1}\Gamma^\lambda(G)UB^{-1}=B^{-1}\Gamma^\lambda(G)B=\overline{\Gamma}^\lambda(G)\end{aligned}$$

此式说明：以 B 作相似变换后，$\Gamma^\lambda(G)$化成了实的 $B^{-1}\Gamma^\lambda(G)B$，故 $\Gamma^\lambda(G)$属 a 类。

综合 1 和 2 的证明：我们已就 a 和 c 类完成对式 (2.154)的证明；且知 c 类的 $C^{(\lambda)}=-1$，其式 (2.153)中的 $U=-\widetilde{U}$。

3. 对b 类，因 $\Gamma^\lambda(G)^*=\Gamma^\rho(G)$ $(\rho\neq\lambda)$，故式 (2.159)的

$$C^{(\lambda)}=\frac{1}{h}\sum_{R,i,j}\Gamma_{ij}^{\rho}(R)^{*}\,\Gamma_{ji}^{\lambda}(R)=0$$

∴　式 (2.154)得证。

二、在不可约表示 Γ 的自乘表示 $\Gamma^2=\Gamma\times\Gamma$ 中，恒等表示 Γ_1 出现的次数

$$n_1=\frac{1}{h}\sum_R 1\cdot\chi_{\Gamma^2}(R)=\begin{cases}1:\text{a和c类}\\0:\text{b类}\end{cases}\tag{2.167}$$

< 证明 >

设 $\vec{b}_i\ (i=1,2,\cdots n)$和 $\vec{b}_j{}'\ (j=1,2,\cdots n)$分别是两组基矢，它们按同一个表示矩阵群 Γ (G)变换：

$$\hat{P}_R\vec{b}_i=\sum_{k=1}^{n}\vec{b}_k\,\Gamma_{ki}(R)$$

$$\hat{P}_R\vec{b}_j{}'=\sum_{l=1}^{n}\vec{b}_l{}'\Gamma_{lj}(R)$$

则
$$\hat{P}_R(\vec{b}_i\vec{b}_j{}')=\sum_{kl}\vec{b}_k\vec{b}_l{}'\Gamma_{ki}(R)\Gamma_{lj}(R)$$

故
$$\chi_{\Gamma^2}(R)=\sum_{ij}\Gamma_{ii}(R)\Gamma_{jj}(R)=\chi_\Gamma(R)\chi_\Gamma(R)=[\chi_\Gamma(R)]^2\tag{2.168}$$

将式 (2.168)代入式 (2.167)，因 a 和 c 类的 $\chi_\Gamma(R)=\chi_\Gamma^*(R)$，由式 (2.55)得 $n_1=1$；但对 b 类，因 $\chi_\Gamma^*(R)=\chi_{\Gamma'}(R)$ $(\Gamma'\neq\Gamma)$，故 $\chi_\Gamma(R)=\chi_{\Gamma'}^*(R)$，故得 $n_1=0$。

< 推论 > 可进一步讨论在这三类表示的直乘中，Γ_1 存在的条件和场合。

可以将 n^2 个基矢 $\vec{b}_k\vec{b}_l{}'$重新组合成对于 $\vec{b}$ 和 $\vec{b}'$的交换为对称的 $\frac{n(n+1)}{2}$ 个基矢：

$$\vec{b}_1\vec{b}_1{}',\cdots\vec{b}_n\vec{b}_n{}',\quad\vec{b}_1\vec{b}_2{}'+\vec{b}_2\vec{b}_1{}',\cdots\tag{2.169}$$

和反对称的 $\frac{n(n-1)}{2}$ 个基矢：

$$\vec{b}_1\vec{b}_2' - \vec{b}_2\vec{b}_1'\cdots \tag{2.170}$$

它们给出的表示分别记为$[\Gamma^2]_S$和$[\Gamma^2]_A$。对 $\Gamma^2=\Gamma\times\Gamma$ 的这种对称和反对称划分，在例如第七章第十节中就有应用。

可证：恒表示 Γ_1 分别在下述直乘表示中出现一次：

$$\begin{cases} [\Gamma^2]_S: & & \text{a 类} \\ [\Gamma^2]_A: & \text{当不可约表示 }\Gamma\text{ 属} & \text{c 类} \\ \Gamma^*\times\Gamma: & & \text{b 类} \end{cases} \tag{2.171}$$

< 证明 >

1. 讨论$[\Gamma^2]_A$的特征标 $\chi_{[\Gamma^2]_A}(R)$：

$$\because \quad \hat{P}_R\,(\vec{b}_i\vec{b}_j' - \vec{b}_j\vec{b}_i') = \sum_{kl}\vec{b}_k\vec{b}_l'[\Gamma_{ki}(R)\Gamma_{lj}(R) - \Gamma_{kj}(R)\Gamma_{li}(R)]$$

$$= -\sum_{kl}\vec{b}_l\vec{b}_k'[\Gamma_{ki}(R)\Gamma_{lj}(R) - \Gamma_{kj}(R)\Gamma_{li}(R)]$$

$$= \sum_{kl}\frac{1}{2}(\vec{b}_k\vec{b}_l' - \vec{b}_l\vec{b}_k')[\Gamma_{ki}(R)\Gamma_{lj}(R) - \Gamma_{kj}(R)\Gamma_{li}(R)]$$

$$\therefore \quad \chi_{[\Gamma^2]_A}(R) = \frac{1}{2}\sum_{ij}[\Gamma_{ii}(R)\Gamma_{jj}(R) - \Gamma_{ij}(R)\Gamma_{ji}(R)]$$

$$= \frac{1}{2}[\chi_\Gamma(R)]^2 - \frac{1}{2}\chi_\Gamma(R^2) \tag{2.172}$$

把 n^2 个基矢重新组合成 S 和 A 两类，是个相似变换，总的 n^2 维表示的特征标不变，仍为式 (2.168)。于是

$$\chi_{[\Gamma^2]_s}(R) = \chi_{\Gamma^2}(R) - \Gamma_{[\Gamma^2]_A}(R)$$

$$= \frac{1}{2}[\chi_\Gamma(R)]^2 + \frac{1}{2}\chi_\Gamma(R^2)$$

$$= \frac{1}{2}[\chi_{\Gamma^2}(R) + \chi_\Gamma(R^2)] \tag{2.173}$$

2. 现可讨论恒等表示Γ_1出现于$[\Gamma^2]_s$中的次数

$$n_1^s = \frac{1}{h}\sum_R 1\cdot\chi_{[\Gamma^2]_s}(R) = \frac{1}{2h}\sum_R[\chi_{\Gamma^2}(R) + \chi_\Gamma(R^2)] \tag{2.174}$$

将式 (2.167)及 (2.154)代入,得到:

$$n_1^s=\frac{1}{2}(n_1+C^{(\Gamma)})=\begin{cases}1 & \\ 0 & \text{当}\Gamma\text{为} \\ 0 & \end{cases}\begin{matrix}\text{a类}\\ \text{b类}\\ \text{c类}\end{matrix}$$

同理

$$n_1^A=\frac{1}{2}(n_1-C^{(\Gamma)})=\begin{cases}0 & \\ 0 & \text{当}\Gamma\text{为} \\ 1 & \end{cases}\begin{matrix}\text{a类}\\ \text{b类}\\ \text{c类}\end{matrix}$$

再加上第六节的式 (2.85),则式 (2.171)得证。

习　　题

1. 若Γ是群 G的一个表示,试证:

(1) Γ^* (其矩阵与Γ的相应矩阵互为复共轭)也是群 G的一个表示.

(2) Γ^{-1} (其矩阵为Γ中相应矩阵的逆)和 Γ^+ (其矩阵为Γ中相应矩阵的厄米共轭)不是群 G的表示,除非 G是一阿贝尔群.

2. 证明有限群所有一维表示的表示矩阵模为1.

3. 证明阿贝尔群所有不可约表示都是一维的.

4. 证明:除恒等表示外,有限群任一不可约表示的特征标满足

$$\frac{1}{g}\sum_{R\in G}\chi(R)=0$$

5. 设矩阵群 $D(G)$是群 G的一个不可约表示,群 H是群 G的一个子群,$D(H)$是H中元素在 $D(G)$中表示矩阵的集合。

(1) 试证 $D(H)$也是群 H的一个表示.

(2) $D(H)$一定也是群 H的不可约表示吗? 为什么?

6. 氨分子NH_3的分子对称群为 C_{3v},其转轴 C_3通过 N 原子. 参考附录 I 中群 C_{3v} 的特征标表,求出NH_3的各正则振模所属的群表示类型.

7. 构造群C_{3v} 的正规表示,选择生成该表示的一组6个表示基矢. 约化这个表示,并求出对应这个约化所得到的 6个按不可约表示变换的"对称化匹配的"基矢。

第三章　李群基础

本章给出连续群，特别是李群的基础知识，一方面作为李群的一个初步介绍，一方面为了给第四章和第五章(特别是第五章)的应用作个准备，本章举例只涉及常用的 $SU(2)$，$SO(3)$及 $O(3)$群，稍多的李群例子见第五章。

第一节　连续(线性矩阵)群

本节介绍连续群定义和连续的线性矩阵群的分类。

一、连续群

当群 G 的元素

$$R = R(r) = R(r_1, r_2, \cdots r_h) \tag{3.1}$$

依赖于 h 个独立的实参数 r_i，而 r 在一定区间内的连续变化导致群元 R 的连续变化，则称群 G 为 h 阶连续群。群参数 r 变化的 h 维区域称为群空间。

我们主要讨论群元写为非奇异线性矩阵(行列式 $\det \neq 0$ 的矩阵)，而群元乘积定义为矩阵乘积的连续群。

二、一般线性矩阵群及其子群

1. 线性矩阵群

可分为相互关系如下的四种：

$$\begin{array}{ccc} \text{群 } GL(N, C) & \supset & \text{群 } GL(N, R) \\ \cup & & \cup \\ \text{群 } SL(N, C) & \supset & \text{群 } SL(N, R) \end{array} \tag{3.2}$$

这里 GL 和 SL 分别表示“一般线性”和“特殊线性”(“特殊”是指矩阵行列式 det = +1), N 表示矩阵维度, C 表示复数, R 表示实数。

群 $GL(N, C)$ 的元素是 det≠0 的 $N \times N$ 线性复数矩阵,阶数 $h=2N^2$,群空间为 $2N^2$ 维欧氏空间(定义了内积的 $2N^2$ 维实线性空间)的无限区域。

群 $GL(N, R)$ 的元素是 det≠0 的 $N \times N$ 线性实矩阵,阶数 $h=N^2$,群空间为 N^2 维欧氏空间的无限区域。

群 $SL(N, C)$ 的元素是 det = +1 的 $N \times N$ 线性复矩阵。其阶数 $h=2N^2-2$,因为 det = +1 的条件给出矩阵元间的一个复数方程。群空间是无限的。

群 $SL(N, R)$ 的元素是 det = +1 的 $N \times N$ 线性实矩阵,其阶数 $h=N^2-1$,群空间也是无限的。

2. 线性么正矩阵群

通常对能保持矢量内积和模不变的线性么正矩阵群最感兴趣。也可分为相互关系如下的四种:

$$\begin{array}{ccc} \text{群 } U(N) & \supset & \text{群 } O(N) \\ \cup & & \cup \\ \text{群 } SU(N) & \supset & \text{群 } SO(N) \end{array} \tag{3.3}$$

这里 U 表示复么正, O 表示实正交(即具有么正性的实矩阵),其余符号含义同上。它们分别是式(3.2)中各种群的子群。当然,都是群 $GL(N, C)$ 的子群。

么正条件

$$U^+U=1 \tag{3.4}$$

亦即
$$(U^+U)_{ij}=\sum_k (U^+)_{ik}U_{kj}=\sum_k U_{ki}^*U_{kj}=\delta_{ij} \tag{3.5}$$

现在讨论此式对 U 矩阵所引入的限制。注意 U^+U 是厄米矩阵,而厄米矩阵的矩阵元中一般含 N^2 个实数(N 个实对角元加上

$N(N-1)/2$ 个独立复矩阵元)。式(3.5)给出了矩阵 U^+U 全部矩阵元的取值,也就是给出了 U 的矩阵元间 N^2 个实数条件[同时限制每个矩阵元 U_{ki} 的模 $(U_{ki}^*U_{ki})^{1/2}$ 不大于 1]。从而,群 $U(N)$ 的阶数 $h=2N^2-N^2=N^2$,且群空间是 N^2 维欧氏空间的一个有限闭区域。

取式(3.4)的行列式

$$\begin{aligned}\det(U^+U)&=\det U^+\cdot\det U\\&=\det U^*\cdot\det U=|\det U|^2=1\end{aligned}$$

故么正矩阵行列式的模为 1:

$$|\det U|=1 \tag{3.6}$$

么模条件 $\det U=+1$ 限定了一般么正矩阵的 $|\det U|=1$ 的相因子,相当于减少一个实参数,故群 $SU(N)$ 的阶 $h=N^2-1$,群空间为 (N^2-1) 维欧氏空间的有限闭区域。

类似地,实正交条件

$$\widetilde{R}R=1$$

给出了实对称矩阵 $\widetilde{R}R$ 的 $N(N+1)/2$ 个实数(N 个实对角元加上 $N(N-1)/2$ 个独立实矩阵元)的取值,也就是给出 R 的实矩阵元间 $N(N+1)/2$ 个独立条件[且 R_{ij} 的绝对值不大于 1]。从而,群 $O(N)$ 的阶数 $h=N^2-N(N+1)/2=N(N-1)/2$。因为式(3.6)现成为 $\det R=1$ 或 -1,所以,它的群空间是 $N(N-1)/2$ 维欧氏空间中两片互不连通的有限闭区域。

么模条件舍去了 $\det R=-1$ 的那些实正交矩阵。由 $\det R=1$ 的那些实正交矩阵构成群 $SO(N)$,其阶 h 仍是 $N(N-1)/2$,群空间是那片使 $\det R=1$ 的有限闭区域。

本章主要以群 $SO(3)$,群 $SU(2)$ 和群 $O(3)$ 为例,简介连续群。由上述可知,它们都有 3 个实参数,阶 $h=3$。其中,群 $SO(3)$ 又常称为群 R_3 或群 $O(3)^+$。第五章中,还会遇到一些其它连续群的例子。

第二节　李群的基本性质

本节简要介绍李群的定义和性质，着重说明有限群中没有的概念和有限群中已有概念的推广。介绍不是全面详尽的。群微分方程也略去，因为下节会讲到群表示的微分方程，二者类似。

一、李群的定义

1. 定义

设连续群 G 任意两元素 $R(r)$ 和 $S(s)$ 的乘积元素

$$T(t)=R(r)S(s) \tag{3.7}$$

即

$$T(t_1,t_2,\cdots t_h)=R(r_1,r_2,\cdots r_h)S(s_1,s_2,\cdots s_h) \tag{3.8}$$

的参量

$$t_p=f_p(r;s)=f_p(r_1,r_2,\cdots r_h;s_1,s_2,\cdots s_h) \tag{3.9}$$

$$(p=1,2,\cdots h)$$

若各组合函数 $f_p(r;s)$ 是 $(r;s)$ 的单值解析函数，则称群 G 为李群。

显然，$f_p(r;s)$ 的定义域是（群空间 × 群空间），值域是群空间，而且 $f_p(r;s)$ 应满足以下关系：

$$f_p[r;f(s;u)]=f_p[f(r;s);u] \tag{3.10}$$

$$f_p(e;r)=f_p(r;e)=r_p \tag{3.11}$$

$$f_p(r;\bar{r})=f_p(\bar{r};r)=e_p \tag{3.12}$$

式(3.11)和式(3.12)中：e 为单位群元 E 的参数，常取为零；$\bar{r}$ 为 $R(r)$ 的逆元 $R(r)^{-1}$ 的参数。

对于一个具体的李群，要写出其组合函数 f_p 一般是不容易的。它是理论上描写群元乘积的函数，实用上并不多用。

2. 例：群 $SO(3)$

自然空间一切转动的集合，显然满足群的定义。同时，转角作为参数是连续变化的。所以它是一个连续群，并且是李群。

描述转动常有两种方法，一是用欧勒角(α,β,γ)，一是用绕某方向单位轴 n 转 ω 角来描述，前者在有限转动的具体讨论中方便些，后者在理论表述上方便些。这里我们用后一种，即用算符 $\hat{R}(\vec{n},\omega)$ 或下面定义的矩阵 $R(\vec{n},\omega)$ 来描述：

以自然空间笛卡尔坐标系的基$[\vec{i}_1,\vec{i}_2,\vec{i}_3]=[\vec{i},\vec{j},\vec{k}]$ 作为表示的基，则

$$\vec{i}_i \xrightarrow[\hat{R}]{} \vec{i}_i{}'=\sum_{j=1}^{3}\vec{i}_j R(\vec{n},\omega)_{ji} \tag{3.13}$$

矩阵 $R(\vec{n},\omega)$ 称为群元 $\hat{R}(\vec{n},\omega)$ 的自表示。众所周知

$$R(i_3,\omega)=\begin{bmatrix} \cos\omega & -\sin\omega & 0 \\ \sin\omega & \cos\omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.14}$$

将行和列同时轮转得

$$R(i_1,\omega)=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\omega & -\sin\omega \\ 0 & \sin\omega & \cos\omega \end{bmatrix} \tag{3.15}$$

$$R(i_2,\omega)=\begin{bmatrix} \cos\omega & 0 & \sin\omega \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\omega & 0 & \cos\omega \end{bmatrix} \tag{3.16}$$

这是三个特殊的，也是基本的转动矩阵，以后会用到。

因为转动保持矢量内积，故 $\hat{R}$ 是实正交变换。同时，旋转不改变右手系，即关系式

$$\vec{i}_1\cdot(\vec{i}_2\times\vec{i}_3)=1$$

在任意转动后保持不变：

$$\vec{i}_1{}'\cdot(\vec{i}_2{}'\times\vec{i}_3{}')=1$$

故任意转动矩阵 R 的行列式 $\det R=1$，所以，一切转动的集合是三阶连续群 $SO(3)$。不难相信，两转动 $\hat{R}_1$ 和 $\hat{R}_2$ 相乘所得新转动 $\hat{R}$ 的转角是 $\hat{R}_1,\hat{R}_2$ 转角的单值解析函数，所以群 $SO(3)$ 是李群。

设转轴单位矢在笛卡尔坐标系中表为

$$\vec{n}=\begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} \qquad n_1^2+n_2^2+n_3^2=1 \tag{3.17}$$

可以引入矢量

$$\vec{\omega}=\omega\begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{bmatrix} \tag{3.18}$$

描述转动 $\hat{R}(\vec{n},\omega)$，从而可用 $(\omega_1,\omega_2,\omega_3)$ 作为群参数。由于

$$\hat{R}(\vec{n},\omega)=\hat{R}(-\vec{n},2\pi-\omega) \tag{3.19}$$

所以，作为自然空间一切转动集合的群 $SO(3)$，其群空间是以原点为心，半径为 π 的球体。

3. 我们指出：除了与群元数目的有限性相关联的概念外，群的四个条件、类、子群和陪集，商群和正规子群，同构和同态等群概念都可以推广到李群中来。有限群表示理论中，线性表示、不可约表示、等价表示，特征标等也可以推广到李群中来。

二、李群的局域性质

1. 群的恒元 E（参数选为零）附近，参数为无穷小 δ 的群元 $A(\delta)$ 称为无穷小群元。$A(\delta)$ 的性质决定了李群的局域性质：决定其任意群元 R 附近元素的性质，在群空间内通过无穷多个 $A(\delta)$ 的相乘，可以从群元 R 连续地过渡到另一群元 S。

可以将无穷小群元写成

$$A(\delta)=1-i\sum_{p=1}^{h}\delta_p I_p \tag{3.20}$$

其中 $$I_p = i\frac{\partial A}{\partial \delta_p}\bigg|_{\delta=0} \quad (p=1,2,\cdots h) \tag{3.21}$$

是群 G 的生成元[又称无穷小算符，注意 I_p 本身并非无穷小，而是在式(3.20)中和无穷小群参量 δ_p 相乘]。

两个无穷小群元 $A(\delta)$ 和 $B(\delta)$ 相乘所得乘积元素的参数

$$f_p(\delta;\delta') = \delta_p + \delta_p' \tag{3.22}$$

所以由 $$A(\delta)A^{-1}(\bar{\delta}) = E \tag{3.23}$$

可得 $$\bar{\delta} = -\delta \tag{3.24}$$

2. 例，群 $SO(3)$ 的无穷小元素为

$$\hat{A}(\vec{n},\delta\omega) = 1 - i\sum_{p=1}^{3}\delta\omega_p\hat{I}_p \tag{3.25}$$

其中

$$\hat{I}_p = i\frac{\partial\hat{A}}{\partial(\delta\omega_p)}\bigg|_{\delta\omega=0} \quad (p=1,2,3) \tag{3.26}$$

于是 $$\hat{R}(\vec{n},\omega) = \lim_{m\to\infty}\{\hat{A}(\vec{n},\frac{\omega}{m})\}^m$$

$$= \lim_{m\to\infty}[1 - i\,\omega\vec{n}\cdot\hat{\vec{I}}/m]^m$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty}\frac{[-i\omega\vec{n}\cdot\hat{\vec{I}})]^m}{m!}$$

$$= \exp[-i\omega\vec{n}\cdot\hat{\vec{I}}] = \exp[-i\sum_p\omega_p\hat{I}_p] \tag{3.27}$$

其中 $$\hat{\vec{I}} = \sum_p\vec{i}_p\hat{I}_p \tag{3.28}$$

这样我们就从群参量为零的点通过无穷多个无穷小群元的连乘到达群空间中群参量为式(3-18)所示 ω 的点，从而得到了有限转动 $\hat{R}(\vec{n},\omega)$ 用生成元 $\hat{\vec{I}}$ 和群参量 ω 表达的式子(3.27)。

三、李群的整体拓扑性质

1. 连通性

若群 G 的任意两群元 R_1 和 R_2 在群空间中的对应点都可用群空间内的线相联，则称群空间是连通的，群 G 为简单李群。如群 $U(N)$，群 $SU(N)$，群 $SO(N)$ 等；否则，称群空间不连通，群 G 为混合李群。

例如，在前述全旋转群 $SO(3)$ 中加入空间反演 $\hat{i}$，得到群 $O(3)$。它由行列式为 1 和 -1 的两片构成。行列式为 1 的那片包括恒元 E，就是简单李群 $SO(3)$，是群 $O(3)$ 的不变子群；行列式为 -1 的那片为此不变子群的陪集。弄清这个陪集中一个代表元素(例如反演 $\hat{i}$)的性质，就可掌握混合李群 $O(3)$ 的性质；从群不可约表示 D 来看，因群 $O(3)$ 中任意群元可和 $\hat{i}$ 对易，故 $D(\hat{i})$ 为常数矩阵；又 $D(\hat{i})^2=D(\hat{E})=1$，故 $D(\hat{i})=\pm 1$。从而，$D(\hat{i}\,\hat{R})=\pm D(\hat{R})$[其中 $D(\hat{R})$ 为群 $SO(3)$ 的不可约表示]，说明 $D(\hat{i}\,\hat{R})$ 有偶，奇两种。

2. 简单李群的连通度

(1)若简单李群上述 R_1 和 R_2 间所有连线均可在群空间内连续变形而重合(无“洞”)，则称为“单连通”；若只能分成 K 组这种线，则称为 k 度连通，如图 3.1 所示。

例如，在群 $SO(3)$ 中，由式(3.19)有

$$\hat{R}(\vec{n},\pi)=\hat{R}(-\vec{n},\pi) \tag{3.29}$$

即群空间任一直径两端描写同一群元。所以，上述连线若过球面，则它可在直径两端跳跃：若该连线包含有偶次跳跃，则该连线可通过在球面和球内的连续变形而使这些跳跃相互反向重合而消失，如图 3.2 (a)－(d)所示；但若该连线包含有奇次跳跃，则无法使跳跃完全消失，从而无法和前一种连线相重合。于是，连结 R_1 和 R_2 的连线分成两组，是双连通的。

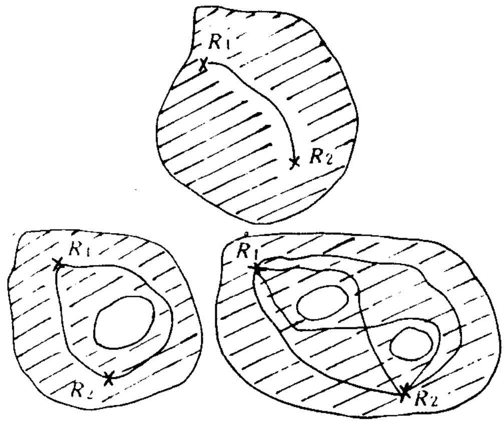


图 3.1　单连通、双连通和四连通空间

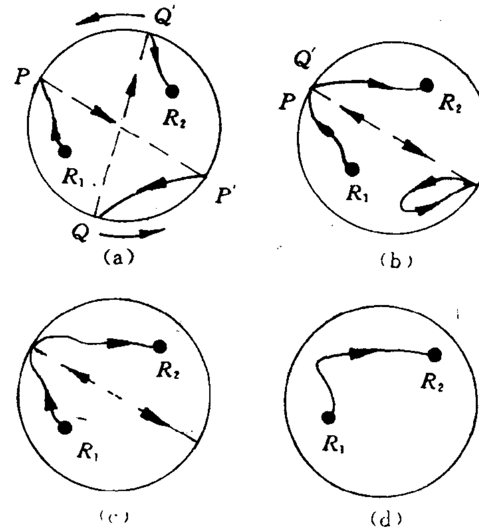


图 3.2　$SO(3)$群群空间的连通度

(2)可以证明:对多连通的简单李群 G,可以找到一个单连通的简单李群 G',使 $G\sim G'$(一多对应)。群 G'称为群 G 的复盖群,G'的表示称为 G 的多值表示。

例如,后面将说明群 $SO(3)$的复盖群是群 $SU(2)$,群 $SU(2)$的表示称为群 $SO(3)$的双值表示。

(3)群空间的紧致性:

粗略地讲,若群 G 的群空间是闭区间,就说是紧致的,群 G 称为紧致李群,例如群 $SU(N)$和群 $SO(N)$。固有洛仑兹群的群参数之一是惯性系相对速度 v,它不能等于光速 c,因而是非紧致李群。

对紧致李群,作为群参数函数的群函数,它的积分存在。从而,关于有限群中涉及群元求和的定义和定理(包括群表示理论中的)均可以推广到紧致李群中来。本书讨论的连续群都是紧致李群。

四、紧致李群群上的积分

1. 密度函数

有限群中群函数 $F(g_\alpha)$对群元 g_α 的求和,在紧致李群中对应群函数 $F(R)$对连续变化的群元 $R(r)$的积分

$$\int F(R)dR=\int F(R)W(R)(dr) \tag{3.30}$$

式中$(dr)=dr_1dr_2\cdots dr_h$ 是群空间上点r附近的元体积。这里引入的$W(R)$称为密度函数,描写群空间中群元 R 的邻域内,群元的相对密度。可以这样定义$W(R)$:

设群元 R 附近的元素 R'可写为 $R'=E'R$,E'是恒元 E 附近的一个元素。利用这种乘法,恒元邻域(de)内的元素 $W(E)(de)$全部移至 R 邻域(dr)内,故有:

$$W(E)(de)=W(R)(dr) \tag{3.31}$$

另方面,元素

$$E'=R'R^{-1} \tag{3.32}$$

其参数 $$e_i{}'=f_i(r';\overline{r}) \quad (i=1,2,\cdots h) \tag{3.33}$$

对于紧致李群中固定的群元 $R^{-1}(\overline{r})$, e'是 r'的单值解析函数，且e'和r 间有一一对应关系,因而群空间体积元的变换关系为:

$$(de)=\left|\frac{\partial(e_1{}',e_2{}',\cdots e_h{}')}{\partial(r_1{}',r_2{}',\cdots r_h{}')}\right|_{r'=r}(dr)=\det\left[\frac{\partial f_i(r';\overline{r})}{\partial r_j{}'}\right]\Bigg|_{r'=r}(dr)$$

亦即,可通过雅可俾行列式联系两种体积元。于是

$$\begin{aligned}W(R)&=W(E)\det\left[\frac{\partial f_i(r';\overline{r})}{\partial r_j{}'}\right]\Bigg|_{r'=r}\\&=W(E)\det[S_{ij}(r)]\end{aligned} \tag{3.34}$$

其中 $$S_{ij}(r)=\frac{\partial f_i(r';\overline{r})}{\partial r_j{}'}\Bigg|_{r'=r}=\frac{\partial f_i(r;S)}{\partial r_j}\Bigg|_{S=\overline{r}} \tag{3.35}$$

在给定的群参数选择方法下反映群的基本性质。式(3.34)中的 $W(E)$常用如下归一化条件确定:

$$\int W(R)(dr)=1 \tag{3.36}$$

这样定义的 $W(R)$,对紧致李群是单值、有限、不为零、恒正的。若非紧致李群,例如:洛仑兹群,当群参数 v 趋于 c 时,这样定义的 $W(R)$要成为无穷大。

注意到式(3.36),则式(3.30)就是群函数 $F(R)$的平均值,和有限群的式(1.33)相应,并且这样的群函数平均值也具有式(1.34)到式(1.37)的性质。

为求例如群 $SO(3)$或群 $SU(2)$的 $W(R)$,可以将式(3.32)的群元用矩阵写出,然后求出组合函数(3.33),再用式(3.34)和(3.36)求出 $W(R)$,其结果是球对称的。例如对群 $SO(3)$,有:

$$W(R)=\sin^2\left(\frac{\omega}{2}\right)/2\pi^2\omega^2 \tag{3.37}$$

或即 $$dR=\sin^2\left(\frac{\omega}{2}\right)d\omega\sin\theta\,d\theta\,d\varphi/2\pi^2$$

式中(θ,φ)用以确定单位矢转轴$\vec{n}$的方向，ω是绕$\vec{n}$旋转的角度。

2. 对群元的求和变成群空间的积分

定义了密度函数$W(R)$和群函数$F(R)$的平均值以后，就很容易定义紧致李群两个群函的内积：

$$<F(R),F'(R)>=\int F(R)^* F'(R)W(R)(dr) \tag{3.38}$$

从而，有限群中关于群表示、表示么正性、可约性、等价性等定义和定理全可推广过来，例如和正交定理有关的有：

$$\int D_{ij}^{\lambda}(R)^* D_{i'j'}^{\rho}(R)W(R)(dr)=\frac{1}{n_\lambda}\delta_{\lambda\rho}\cdot\delta_{ii'}\cdot\delta_{jj'} \tag{3.39}$$

$$\int \chi_\lambda(R)^*\chi_\rho(R)W(R)(dr)=\delta_{\lambda\rho} \tag{3.40}$$

$$a_\lambda=\int \chi_\lambda(R)^*\chi(R)W(R)(dr) \tag{3.41}$$

还有投影算符：

$$\hat{P}_{ij}^{\lambda}=n_\lambda\int(dr)W(R)D_{ij}^{\lambda}(R)^*\hat{\Gamma}(R) \tag{3.42}$$

$$\hat{P}^{\lambda}=\sum_i \hat{P}_{ii}^{\lambda}=n_\lambda\int(dr)W(R)\chi_\lambda(R)^*\hat{\Gamma}(R) \tag{3.43}$$

等等。

第三节　李群的表示和李氏定理

李群G的表示$D^\lambda(G)$也是一个连续群，故表示的生成元I_p^λ起着基本的、核心的作用。本节简要介绍表示的生成元及其和表示$D^\lambda(G)$的关系。

一、李群 G 的微量算符 $\hat{I}_p^{(0)}$ 和表示 $D^\lambda(G)$ 的生成元 I_p^λ

1. 微量算符$\hat{I}_p^{(0)}$

设$\psi(\vec{X})$是$\vec{X}$的标量函数，李群G的元素R作用于$\vec{X}$因而诱导$\psi(\vec{X})$的如下变化：

$$\psi(\vec{X}) \xrightarrow[R]{} \hat{P}_R \psi(\vec{X}) = \psi(R^{-1}\vec{X})$$

令 R 为恒元附近无穷小群元 A，由式(3.20)和(3.21)有:

$$A^{-1}\vec{X} = \vec{X} + \sum_{p=1}^{h} \bar{\delta}_p \left[\frac{\partial A^{-1}\vec{X}}{\partial \bar{\delta}_p} \right]_{\bar{\delta}=0} \tag{3.44}$$

故由上述两式及式(3.24)得

$$\begin{aligned} \hat{P}_A \psi(\vec{X}) &= \psi(A^{-1}\vec{X}) \\ &= \psi(\vec{X}) + \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial \psi(\vec{X})}{\partial X_i} \right) \sum_{p=1}^{h} \left[\frac{\partial (A^{-1}\vec{X})_i}{\partial \bar{\delta}_p} \right]_{\bar{\delta}=0} \bar{\delta}_p \\ &= \psi(\vec{X}) - i \sum_{p=1}^{h} \delta_p \hat{I}_p^{(0)} \psi(\vec{X}) \end{aligned} \tag{3.45}$$

其中
$$\hat{I}_p^{(0)} = -i \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial (A\vec{X})_i}{\partial \delta_p} \bigg|_{\delta=0} \frac{\partial}{\partial X_i} \tag{3.46}$$

称为群 G 的微量算符，它是群生成元 I_p 对标量函数 $\psi(\vec{X})$ 的诱导作用算符。

2. 表示 $D^{\lambda}(G)$ 的生成元

设 $D^{\lambda}(G)$ 是李群 G 的、标志为 λ 的表示，则

$$D^{\lambda}(A) = 1 - i \sum_{p=1}^{h} \delta_p I_p^{\lambda} \tag{3.47}$$

其中
$$I_p^{\lambda} = i \frac{\partial D^{\lambda}(A)}{\partial \delta_p} \bigg|_{\delta=0} \qquad (p=1,2,\cdots h) \tag{3.48}$$

它是表示群 $D^{\lambda}(G)$ 的生成元，也就是群 G 的生成元 I_p 在表示 $D^{\lambda}(G)$ 中的表示。若表示 $D^{\lambda}(G)$ 是么正的，则 I_p^{λ} 是厄米的——将式(3.47)和(3.24)代入关系 $D(A)^{+} = D(A)^{-1}$ 中，并注意 δ_p 为实，就很容易证明这一点。

3. < 例 > 群 $SO(3)$ 的微量算符

在以 $(\vec{i}_1, \vec{i}_2, \vec{i}_3)$ 为基的自表示中，有

$$I_p^{自} = i\frac{\partial R(\vec{n},\delta)}{\partial \delta_p}\Bigg|_{\delta=0} = i\frac{\partial R(\hat{i}_p,\delta_p)}{\partial \delta_p}\Bigg|_{\delta=0}$$

其中 $R(\hat{i}_p, \delta_p)$ 如式(3.14)到(3.16)所示，故得到：

$$I_1^{自} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix} \quad I_2^{自} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad I_3^{自} = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{3.49}$$

亦即
$$(I_p^{自})_{ij} = i\varepsilon_{pji} = \begin{cases} i: (pji)\text{属}(1\,2\,3)\text{轮换} \\ 0: (pji)\text{中有两个以上相同} \\ -i: (pji)\text{属}(2\,1\,3)\text{轮换} \end{cases} \tag{3.50}$$

因此
$$\begin{aligned}(A\vec{X})_i &= [D^{自}(A)\vec{X}]_i = X_i - i\sum_{p=1}^{3}\delta_p[I_p^{自}\vec{X}]_i \\ &= X_i - i\sum_p \delta_p \sum_j i\varepsilon_{pji} X_j \end{aligned} \tag{3.51}$$

将此式代入式(3.46)中即得到轨道角动量算符 $\hat{L}_p$：

$$\hat{I}_p^{(0)} = -i\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\varepsilon_{pji}X_j\frac{\partial}{\partial X_i} = \hat{L}_p \tag{3.52}$$

这正是群 $SO(3)$ 微量算符的物理意义。

4.<例>标量函数作为基矢的表示的生成元：设有 n_λ 个标量函数 $\psi_\alpha^\lambda(X)$ $(\alpha=1,2,\cdots n_\lambda)$ 作为基给出群 $SO(3)$ 的一个 n_λ 维表示 $D^\lambda(G)$：

$$\begin{aligned}\psi_\alpha^\lambda(\vec{X}) \xrightarrow[\hat{A}]{} \hat{P}_A\psi_\alpha^\lambda(\vec{X}) &= \sum_{\beta=1}^{n_\lambda}\psi_\beta^\lambda(\vec{X})D_{\beta\alpha}^\lambda(A) \\ &= \psi_\alpha^\lambda(\vec{X}) - i\sum_{\beta=1}^{n_\lambda}\psi_\beta^\lambda(\vec{X})\sum_{p=1}^{3}\delta_p(I_p^\lambda)_{\beta\alpha}\end{aligned} \tag{3.53}$$

式中应用了式(3.47)、应用式(3.45)于 $\psi_\alpha^\lambda(\vec{X})$ 并和式(3.53)比较得：

$$\hat{I}_p^{(0)}\psi_\alpha^\lambda(\vec{X}) = \sum_{\beta=1}^{n_\lambda}\psi_\beta^\lambda(\vec{X})(I_p^\lambda)_{\beta\alpha} \tag{3.54}$$

可见表示 D^λ 的生成元 I_p^λ 就是在这个以 n_λ 个标量函数为基的表

示 D^{λ} 中微量算符 $\hat{I}_p^{(0)}$(因而也是群G 的生成元$\hat{I}_p$)的表示。以后会看到,若 $n_\lambda = n_l = 2l+1$ 个 $\psi_\alpha^l(\vec{X})$给出群 $SO(3)$的不可约表示 D^l,则 I_p^l就是轨道角动量 $\hat{l}_p$在 $\hat{l}^2$ 的本征值为 $l(l+1)$的$(2l+1)$维表象中的矩阵表示。

二、李氏第一定理

简单李群 G 的线性表示 $D(G)$ 完全由它的生成元 $I_l\ (l=1,2\cdots h)$决定:

$$\frac{\partial D(R)}{\partial r_p} = -i\sum_{l=1}^{h} I_l S_{lp}(r) D(R) \tag{3.55}$$

其中 $S_{lp}(r)$由式(3.35)决定,和具体表示无关。

< 证 >:设 $RS=T$　即$t_l=f_l(r;s)$

则在表示 $D(G)$中　$D(R)=D(T)D(S^{-1})$

固定 S 而对参数 r_p求微商得:

$$\frac{\partial D(R)}{\partial r_p} = \frac{\partial D(T)}{\partial r_p} D(S^{-1})$$

$$= \sum_l \frac{\partial f_l(r;s)}{\partial r_p} \frac{\partial D(T)}{\partial t_l} D(S^{-1})$$

取 $S^{-1}=R$, T 在恒元 E 附近变化,则由式(3.47)及(3.35)得到式(3.55)。　证毕

< 讨论 >:

(1)当R为恒元E附近的A时,$S=E^{-1}=E$且 $f_l(r;s)=f_l(\delta;0)$,故由式(3.35)及(3.11)得:

$$S_{lp}(0) = \frac{\partial f_l(\delta;0)}{\partial \delta_p}\bigg|_{\delta=0} = \frac{\partial \delta_l}{\partial \delta_p}\bigg|_{\delta=0} = \delta_{lp} \tag{3.56}$$

从而式(3.55)成为

$$\frac{\partial D(A)}{\partial \delta_p}\bigg|_{\delta=0} = -iI_p D(A)\bigg|_{\delta=0}$$

它与式(3.47)、(3.48)是一致的。

(2)设表示是n_λ维的,则式(3.55)中的I_l和$D(R)$都是$n_\lambda \times n_\lambda$矩阵,故该式是关于$n_\lambda^2$个矩阵元$D_{\alpha\beta}(R)$的一阶联立偏微分方程。$n_\lambda^2$个边界条件是

$$D(R)|_{R=E}=1=\text{单位矩阵} \tag{3.57}$$

具体计算时可选特殊路径,使路径每一段仅一个参数在变化,化成常微分方程求解。例如先令$r_2=r_3=\cdots=r_h=0$求出$D(r_1,0,\cdots 0)$,再以此作边界,取$r_1=$常数及$r_3=r_4=\cdots=r_h=0$求出$D(r_1,r_2,0,\cdots 0)$等。

例如,绕$\vec{n}=\vec{i}_3$的那些转动形成群$SO(3)$的子群$SO(2)$。由于

$$R(\vec{i}_3,r)R(\vec{i}_3,t)=R(\vec{i}_3,r+t)$$

即
$$f(r;t)=r+t$$

故
$$S=\left.\frac{\partial f}{\partial r}\right|_{t=\bar{r}}=1$$

于是,方程(3.55)是个常微分方程。

$$\frac{\partial D^\lambda(\vec{i}_3,\omega)}{\partial\omega}=-iI_3^\lambda D^\lambda(\vec{i}_3,\omega)$$

其解
$$D^\lambda(\vec{i}_3,\omega)=\exp[-i\omega I_3^\lambda]$$

就现在情况而言,很易由此推广得到群$SO(3)$一般元素$R(\vec{n},\omega)$的表示矩阵:引入$\vec{I}^\lambda=\sum_{p=1}^{3}\vec{i}_p I_p^\lambda$,则上式中$I_3^\lambda=\vec{i}_3\cdot\vec{I}^\lambda$。注意到在上面的讨论中,$\vec{n}$被取为$\vec{i}_3$,故在一般坐标系中:

$$D^\lambda(\vec{n},\omega)=\exp[-i\omega\vec{n}\cdot\vec{I}^\lambda]$$

对于混合李群,只要再给出群空间每一连续片中一个元素的表示矩阵,以此作边界条件代替式(3.57),就可解得混合李群所有元素的表示矩阵。例如群$O(3)$,只要再给出反演$\hat{i}$的表示矩阵-1

(1 是 n_λ 维单位矩阵),就可得到它的所有表示矩阵。

(3)根据本定理,前两章关于有限群表示的等价性、不可约性及两个舒尔引理中对表示的任意矩阵 $\Gamma(R)$ 所要求满足的条件,现只要 h 个表示生成元 I_p^λ (对混合李群,再加上每一陪集中一代表元素的表示矩阵)满足,就同样成立。

三、李氏第二定理

李群线性表示的生成元满足共同的对易关系

$$[I_p, I_q] = i\sum_{v=1}^{h} C_{pq}^{\ v} I_v \tag{3.58}$$

式中

$$C_{pq}^{\ v} = \left[\frac{\partial S_{vq}(r)}{\partial r_p} - \frac{\partial S_{vp}(r)}{\partial r_q} \right]\bigg|_{r=e} \tag{3.59}$$

称为群的结构常数。反之,满足此关系的 h 个矩阵可以作为李群表示的一组生成元,确定简单李群的一个线性表示(包括多值表示)。

< 证 >:将式(3.55)对 r_q 求微商得:

$$\frac{\partial^2 D(R)}{\partial r_p \partial r_q} = -i\sum_l I_l \frac{\partial S_{lp}(r)}{\partial r_q} D(R) - \sum_l I_l S_{lp}(r) \sum_k I_k S_{kq}(r) D(R)$$

同理

$$\frac{\partial^2 D(R)}{\partial r_q \partial r_p} = -i\sum_l I_l \frac{\partial S_{lq}(r)}{\partial r_p} D(R) - \sum_k I_k S_{kq}(r) \sum_l I_l S_{lp}(r) D(R)$$

因为 $D(R)$ 是参数 r 的单值解析函数

$$\frac{\partial^2 D(R)}{\partial r_p \partial r_q} = \frac{\partial^2 D(R)}{\partial r_q \partial r_p} \tag{3.60}$$

所以 $\sum_{lk} [I_l, I_k] S_{lp}(r) S_{kq}(r) = i\sum_l \left(\frac{\partial S_{lq}(r)}{\partial r_p} - \frac{\partial S_{lp}(r)}{\partial r_q} \right) I_l$

取 $R=E$，注意式(3.56)，即得式(3.58)。关于逆定理的证明读者可参看[2] 的 p.90—p.91。

< 讨论 >:

(1)结构常数 $C_{pq}^{\ \ v}$ 的式(3.59)说明它的理论意义，它和 S_{pq} 一样，在确定的群参数选择下反映群的基本性质，和具体表示无关。因而，通常是选定一个真实表示(常为自表示)，对于选定的参数，找出表示生成元的具体形式，计算对易关系而找出结构常数。例如，群 $SO(3)$ 的生成元(3.49)满足如下对易关系:

$$[I_p^{\text{自}}\ \ I_q^{\text{自}}] = i\sum_{v=1}^{3}\varepsilon_{pqv}\ \ I_v \tag{3.61}$$

故其结构常数

$$C_{pq}^{\ \ v} = \varepsilon_{pqv} \tag{3.62}$$

不难看出，式(3.61)就是轨道角动量的对易关系:

$$[\hat{L}_p, \hat{L}_q] = i\sum_{v=1}^{3}\varepsilon_{pqv}\hat{L}_v \tag{3.63}$$

参考式(3.52)看出：微量算符 $\hat{I}_p^{(0)}$ 和表示生成元满足同样的对易关系。这显然是理所当然的。

(2)本定理说明，式(3.58)是要求满足(3.60)的结果。所以，由满足式(3.58)的 I_p 沿不同路径(这些路径可通过在群空间内连续变形而重合)积分式(3.55)所得 $D(R)$ 是相同的，从而能给出简单李群的一个表示。但由于无穷小群元只描写李群的局域性质，对于群空间是多连通的李群 G，群 G 与其复盖群 G' 有相同的无穷小元素，故这样得到的表示可能是 G' 的表示，即 G 的所谓多值表示。例如，以后将会看到，由满足式(3.61)的生成元生成的不可约表示 D^j，j 可取整数和半整数。j 为半整数时，就是群 $SU(2)$ 的表示，或称为群 $SO(3)$ 的双值表示。

四、李氏第三定理

< 定理 > 李群的结构常数满足

$$C_{pq}^{\ \ v} = -C_{qp}^{\ \ v} \tag{3.64}$$

及
$$\sum_v [C_{pq}^{\ \ v} C_{vk}^{\ \ l} + C_{qk}^{\ \ v} C_{vp}^{\ \ l} + C_{kp}^{\ \ v} C_{vq}^{\ \ l}] = 0 \tag{3.65}$$

< 证 >:式(3.64)是定义式(3.59)的直接结果。

通过直接展开可见下述雅可比恒等式成立

$$[[I_p, I_q], I_k] + [[I_q, I_k], I_p] + [[I_k, I_p], I_q] = 0$$

将式(3.58)代入,注意到生成元互相线性独立,立刻得到式(3.65)。

根据本定理,可以由结构常数对李群进行分类,本书不全面讨论这种分类。只是指出一点:如果选取实参数,则有相同结构常数的两李群局域同构,但整体上不一定同构。例如,由下述,若以 $\sigma_p(p=1,2,3)$ 表示泡里矩阵,则以 $\sigma_p/2$(电子的内禀角动量,即自旋)为生成元生成的群 $SU(2)$ 和群 $SO(3)$ 的关系就是这样。

五、群 $SU(2)$

(1)由于

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{3.66}$$

易验证如下对易关系

$$[\sigma_p/2, \sigma_q/2] = i\sum_{v=1}^{3} \varepsilon_{pqv} \sigma_v/2 \tag{3.67}$$

易见,它是和式(3.61)一样的。以 $\sigma_p/2$ 为生成元,以式(3.18)的 3 个实数 $(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ 或即 $(\vec{n}, \omega)$ 为参数时,就得到群 $SU(2)$,它和群 $SO(3)$ 有相同的结构参数。

(2)重复式(3.27)的推导,可把群 $SU(2)$ 的一般元素写为

$$u(\vec{n}, \omega) = \exp[-i\sum_{p=1}^{3} \omega_p \sigma_p/2] = \exp[-i\omega \vec{n} \cdot \vec{\sigma}/2] \tag{3.68}$$

其中
$$\vec{\sigma} = \sum_{p=1}^{3} \vec{i}_p \sigma_p \tag{3.69}$$

利用 $\sigma_p^2=1$，可以容易地写出式(3.68)的显式。设 $\vec{n}=\vec{i}_3$，则

$$u(\vec{i}_3,\omega)=\exp[-i\omega\sigma_3/2]=\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-i\sigma_3\omega/2)^m}{m!}$$

利用 $\sigma_3^2=1$，上式可写成

$$\begin{aligned}u(\vec{i}_3,\omega)&=\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-1)^m(\omega/2)^{2m}}{(2m)!}-i\sigma_3\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-1)^m(\omega/2)^{2m+1}}{(2m+1)!}\\&=\cos(\omega/2)-i\sigma_3\sin(\omega/2)\end{aligned}$$

注意到 $\sigma_3=\vec{i}_3\cdot\vec{\sigma}$ 且在上面的讨论中 $\vec{n}$ 被取为 $\vec{i}_3$，而在一般坐标系中，σ_3 要换成 $\vec{n}\cdot\vec{\sigma}=\sum_{p=1}^{3}n_p\sigma_p$

故

$$u(\vec{n},\omega)=\cos(\omega/2)-i\sum_{p=1}^{3}n_p\sigma_p\sin(\omega/2) \tag{3.70}$$

或者，将单位轴矢 $\vec{n}$ 的分量 n_p 用其方位角 (θ,φ) 表达:

$$n_1=\sin\theta\cos\varphi\ ,\ n_2=\sin\theta\sin\varphi\ ,\ n_3=\cos\theta \tag{3.71}$$

则

$$u(\vec{n},\omega)=\begin{bmatrix}\cos(\omega/2)-i\sin(\omega/2)\cos\theta & -i\sin(\omega/2)\sin\theta e^{-i\varphi}\\ -i\sin(\omega/2)\sin\theta e^{i\varphi} & \cos(\omega/2)+i\sin(\omega/2)\cos\theta\end{bmatrix} \tag{3.72}$$

这相当于用 3 个角度 (θ,φ,ω) 的值作为群参量。由之可直接验证，仍是行列式 det = +1 的复幺正矩阵。群 $SU(2)$ 则是一切这种2×2 矩阵的集合。

(3)因为 $u(n,\vec{\omega})$ 中 ω 总是以 $\omega/2$ 出现，由式(3.70)可见:

$$u(\vec{n},\omega)=u(-\vec{n},4\pi-\omega) \tag{3.73}$$

这和式(3.19)不同。从而，ω_{max} 应取为 2π 而不是群 $SO(3)$ 中的 π。于是，群 $SU(2)$ 的群空间则是以原点为心，半径为 2π 的球。

同时，由式(3.73)及(3.70)可见

$$u(\vec{n},2\pi)=u(-\vec{n},2\pi)=-1=u(\vec{n}',2\pi) \tag{3.74}$$

即:群空间球面上，不仅像群 $SO(3)$ 那样，一个直径两端的点代表

同一元素，而且球面上所有的点代表同一元素。因而，虽可在一直径两端跳跃，但跳跃后又可沿球面滑动回起始点，即任意跳跃可通过在群空间内连续变形而消失，因而是单连通的。

由式(3.27)可见

$$R(\vec{n},\omega)=R(-\vec{n},2\pi-\omega)\quad(2\pi-\omega\geqslant\pi=\omega_{\max})\tag{3.75}$$

但由式(3.70)可见

$$u(\vec{n},\omega)=-u(-\vec{n},2\pi-\omega)\tag{3.76}$$

亦即，对于$(-\vec{n},2\pi-\omega)$的旋转：在群$SO(3)$中也用元素$R(\vec{n},\omega)$表示；但在群$SU(2)$中则必须用$-u(\vec{n},\omega)$来表示。所以，$R(\vec{n},\omega)$和$\pm u(\vec{n},\omega)$相对应。群$SO(3)$是群$SU(2)$的$2\to1$的同态映象，二者整体上不同构。但例如若只就转角$\omega<\pi$的群空间讨论，式(3.75)和(3.76)的左右两端中，总有一端的群元对应的转角大于π：上述同态关系不再成立，而成为同构关系。亦即群$SU(2)$和群$SO(3)$局域同构，是群$SO(3)$的复盖群。

(4)群$SU(2)$也是紧致李群，其密度函数

$$W(u)=\sin^2(\omega/2)/4\pi^2\omega^2\tag{3.77}$$

是式(3.37)的一半（也是球对称的）；同时，对ω的积分限也比群$SO(3)$大一倍，是从零到2π。

第四节　李群的表示和李代数

李群和李群表示的许多基本性质都可以通过李代数来研究。本节给出这种研究的某些方面的粗浅介绍，并仅以$SU(2)$群和代数为例。在第五章的拉卡代数应用中还有更多的例子。

一、李代数的定义

李群G真实表示的h个生成元是线性无关的，在以这些生成元为基的（复）线性空间（即基的一切线性组合的集合）中，定义矢量的乘积为对易关系，则此空间关于此乘积是封闭的[见式(3.58)]，

此空间称为李代数 L。

例如，以标量函数 $\psi(\vec{X})$ 为表示基矢的群 $SU(2)$ 的表示，其生成元是满足式(3.67)的角动量算符，记为 $J_p\ (p=1,2,3)$：

$$[J_p, J_q] = i\sum_{v=1}^{3}\varepsilon_{pqv}J_v \tag{3.78}$$

以角动量算符为基的李代数称为 $SU(2)$ 李代数。

二、根矢和根图

定义

$$\begin{aligned} J_+ &= J_1 + iJ_2 = E_1 \\ J_- &= J_1 - iJ_2 = E_{-1} \\ J_z &= J_3 = H_1 \end{aligned} \tag{3.79}$$

则由式(3.78)易证

$$[H_1, H_1] = 0 \tag{3.80}$$

$$[H_1, E_{\pm1}] = (\pm1)E_{\pm1} \tag{3.81}$$

满足式(3.80)和(3.81)的一组 3 个新基(3.79)称为正则基，其中用 H 标记的基占有特殊的地位。作为算符的 $E_{\pm1}$ 满足式(3.81)，故 $E_{\pm1}$ 也称为 H_1 的本征矢，相应的本征值为(±1)。有关算符本征矢的意义，参见式(4.34)的讨论。

一般李代数的基可以组合出 n 个互相对易的基矢 H_j $(j=1,2,\cdots n)$，其余的基矢可线性组合成其余的正则基矢 E_α，它们都是这 n 个 H_j 的共同本征矢

$$[H_j, H_k] = 0 \quad (j, k=1,2,\cdots n) \tag{3.82}$$

$$[H_j, E_\alpha] = \alpha_j E_\alpha \quad (\alpha=1,2,\cdots h-n) \tag{3.83}$$

以 n 个本征值 α_j 作为坐标可得到所谓权空间的一个矢量 $\vec{\alpha}=(\alpha_1,\alpha_2,\cdots\alpha_n)$，称矢量 $\vec{\alpha}$ 为基 E_α 的根矢，简称根。H_j 的根是零。所有根矢在权空间的排布称为根图。

$SU(2)$ 李代数的 $n=1$，即权空间是一维的，其根图如图 3.3 所示。在第五章图 5.1 中，画出了 R_5 代数的根图，它的权空间是

二维的。

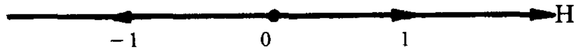


图 3.3 $SU(2)$李代数的根图

三、李代数的表示和权图

李代数一个不可约表示 $D^{\lambda}(L)$的基矢是 n 个 H_j 的共同本征矢，当本征矢是算符 H_j 作用的态矢时写为

$$H_j\psi_m = H_j|\vec{m}> = m_j|\vec{m}> \quad (j=1,2,\cdots n) \tag{3.84}$$

矢量 $\vec{m}=(m_1,m_2,\cdots m_n)$称为基矢 $|\vec{m}>$ 的权矢，简称权。若有不止一个基矢对应同一权矢 $\vec{m}$，则$\vec{m}$ 称为简并权矢。在权空间由原点出发画出一个不可约表示的所有基矢所对应的权矢，得到的图称为该不可约表示的权图，形象的表现了该不可约表示。n 个 H_j 在这个不可约表示中的矩阵 $D^{\lambda}(H_j)$都是对角化的矩阵。

由于
$$\begin{aligned} H_j[E_\alpha|\vec{m}>] &= [H_j\ ,E_\alpha]|\vec{m}> + E_\alpha H_j|\vec{m}> \\ &= (m_j+\alpha_j)[E_\alpha|\vec{m}>] \end{aligned} \tag{3.85}$$

所以 $E_\alpha|\vec{m}>$ 对应的权矢为$(\vec{m}+\vec{\alpha})$。一个不可约表示权图中所有权矢可看成是用平移算符 E_α 从一个权矢开始做出的。因为这些平移是在被各根所决定的方向上，所以不可约权图显示了根图的对称性。所谓半单(纯)李代数的所有权矢之和为零。

若两个权矢之差$(\vec{m}_1-\vec{m}_2)$的第一个不为零的分量为正，则称权 $\vec{m}_1$ 高于权 $\vec{m}_2$ (这当然和 n 个 H_j 中哪一个被指定为 H_1，哪个被指定为 $H_2\cdots$ 有关)。正根 $\vec{\alpha}$ 对应的 E_α 称为升权算符，$E_{-\alpha}$ 为降权算符。

在有限维表示中，必有一个最高权 $\vec{M}$，它满足

$$E_\alpha|\vec{M}> = 0 \tag{3.86}$$

其中 E_α 为升权算符。所谓半单(纯)李代数的不可约表示的标志就是用这个最高权 $\vec{M}$。

由李群表示的生成元组成的、可以与所有生成元对易的矩阵称为卡塞米尔(Casimir)算子。在不可约表示中它是常数矩阵，这些常数值可以用来标记不可约表示。对紧致李群，$\sum_p I_p^2$ 是一个卡塞米尔算子。

在 $SU(2)$ 李代数中，根据角动量对易关系(3.78)可证(例如，参考[3] 中 § 14.1)：

$$H_1|jm> = m|jm> \tag{3.87}$$

$$(\sum_p J_p^2)|jm> = j(j+1)|jm> \tag{3.88}$$

其中 $$j = 0\ ,\ 1/2\ ,\ 1\ ,\ 3/2\ ,\ 2\ ,\ 5/2\ ,\ \cdots \tag{3.89}$$

它们说明：$SU(2)$ 李代数的全部不等价不可约表示可记为 D^j，j 取整数和半整数。对一个给定的 D^j，表示维度为 $(2j+1)$，即有 $(2j+1)$ 个角动量本征函数 $|jm>$ 作为表示基矢，它是 $H_1 = J_z$ 的本征态，权矢为 m，是一维矢量。m 不同的基矢 $|jm>$ 由平移算符 $E_{\pm 1}$ 相联系。表示 D^j 的权图确具根图(3.3)的对称性，如图(3.4)所示。D^j 表示的最高权 $M = j$ 即最大的 m。

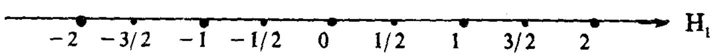


图 3.4 $SU(2)$ 李代数表示 D^2 和 $D^{3/2}$ 的权图

又，表示基矢 $|jm>$ 也是 $J^2 = \sum_{p=1}^{3} J_p^2$ 的本征态，本征值 $j(j+1)$ 也可用来标志 D^j，即标志这个以 $(2j+1)$ 个 $|jm>$ 为基矢的小表象。在这个小表象中，角动量算符 J_p 的矩阵就是 $SU(2)$ 李代数基矢 J_p 在其不可约表示 D^j 中的表示。由量子力学知道，以这样的线性矩阵来表示 J_p，则 J_p 的一切线性组合及它们间的对易关系(在李代数中定义为矢量乘法)都可由相应的矩阵真实地表示出来，所以给出了这个李代数的一个矩阵表示。

在第五章中还有 R_5 代数表示的一些例子。

四、李代数的表示和李群的表示

因为李代数的表示给出了李群表示生成元(及其线性组合、对易关系)的表示，所以，从表示生成元的意义上说，李代数的表示也是李群的表示，表示是共同的，表示的基矢也是共同的。

李群的无穷小群元[式(3.20)]的表示和群生成元的表示有很简单的关系，前者是后者的线性组合，组合系数中有无穷小群参数 δ。

李群的一般有限群元，例如式(3.68)也是由群生成元和群参数决定。该指数式的幂级数展开中涉及类如 $I_p=\sigma_p/2$ 的如下乘积

$$(-\omega_1\omega_2/2)(I_1I_2+I_2I_1)=(-\omega_1\omega_2/2)(2I_1I_2-[I_1,I_2])$$

这样的项。在表示矩阵元的计算中，上式右端第一项给出通常“可对易量”的结果。第二项则要用到群生成元对易关系的表示。李代数的表示中包含了这种对易关系的表示，所以，李群一个有限群元的表示由对应的群参数值和李代数表示决定。

局域同构的李群，例如群 $SO(3)$ 和群 $SU(2)$，它们的生成元满足同样的对易关系式(3.61)和(3.67)。因而，它们的表示生成元，例如，标量波函为基矢的表示中的轨道角动量 $\hat{L}_p$ 和量子数为 1/2 的自旋角动量 $\hat{S}_p$，满足同样的对易关系。亦即，它们的李代数是同构的，都是 $SU(2)$ 李代数。这个李代数的不可约表示 D^j $(j=0,1/2,1,\cdots)$，是群 $SU(2)$ 的真实表示；j 为整数时，也是群 $SO(3)$ 的真实表示即单值表示，但 j 为半整数时，则是群 $SO(3)$ 的双值表示：由 u 矩阵、即群 $SU(2)$ 的自表示(它等价于 $D^{1/2}$ 表示)矩阵所满足的式(3.76)看出，群 $SO(3)$ 的一个群元(转动) $R(\vec{n},\omega)$ 用符号相反的两个矩阵 $\pm u(\vec{n},\omega)$ 表示。或绕任意轴 $\vec{n}$ 旋转 2π 的矩阵 u 是 -1[式(3.74)]，转 0 或 4π 的转动才用 $u=1$ 即单位矩阵表示。这是一切 j 为半整数的表示 D^j 的共同特点。

第五节　李群的表示矩阵及其特征标

一、李群的表示矩阵

如前节所述，在李群的一个不可约表示 $D^{\lambda}(G)$（λ 通常由一组 n 个数表示）中，李群一般群元的表示是以相应李代数的 n 个正则基 $H_i\ (i=1,2,\cdots n)$ 的 n_λ 个共同本征态 $\psi_m{}^{\lambda}$ 作为表示基矢，由各 H_i 和 E_α 的 $n_\lambda\times n_\lambda$ 表示矩阵及该群元对应的群参数构成，它也是一个 $n_\lambda\times n_\lambda$ 的矩阵。

以群 $SU(2)$ 为例。$SU(2)$ 李代数的基矢为作用于波函的 3 个角动量算符 $\hat{J}_p$，即

$$\hat{\vec{J}}=\sum_{p=1}^{3}\vec{i}_p\hat{J}_p \tag{3.90}$$

的 3 个分量。故群 $SU(2)$ 的无穷小群元在波函为基的表示中写为类似于式(3.25)的

$$\hat{A}(\vec{n},\delta\omega)=1-i\sum_{p=1}^{3}\delta\omega_p\hat{J}_p \tag{3.91}$$

从而，群 $SU(2)$ 的一般群元表示为对应于式(3.68)的算符

$$\hat{U}(\vec{n},\omega)=\exp[-i\omega\vec{n}\cdot\hat{\vec{J}}] \tag{3.92}$$

设 D^j 为 $SU(2)$ 代数的一个不可约表示，基为 $\hat{H}_1=\hat{J}_3$ 的 $(2j+1)$ 个本征函数 $|jm>$ $(m=j,j-1,\cdots j)$，则群 $SU(2)$ 一般群元的表示矩阵为 $D^j(\vec{n},\omega)$

$$|jm>\xrightarrow[U(\vec{n},\omega)]{}\hat{U}(\vec{n},\omega)|jm>=\sum_{m'}|jm'>D^{j}_{m'm}(\vec{n},\omega) \tag{3.93}$$

其中

$$D^{j}_{m'm}=<jm'|\hat{U}|jm> \tag{3.94}$$

实用上采用 3 个欧勒角 (α,β,γ) 作为群参数，算符 $\hat{U}(\vec{n},\omega)$ 换成[3]：

$$\hat{U}(\alpha,\beta,\gamma)=\exp[-i\alpha\hat{J}_3]\exp[-i\beta\hat{J}_2]\exp[-i\gamma\hat{J}_3] \tag{3.95}$$

从而 $D^j(\vec{n},\omega)$ 换成通常的转动矩阵 $D^j(\alpha,\beta,\gamma)$:

$$D^{j}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)=\exp[-im'\alpha]<jm'|\exp[-i\beta\hat{J}_2]|jm>\exp[-im\gamma] \tag{3.96}$$

$D^j(\alpha,\beta,\gamma)$ 满足如下正交归一条件

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\beta\, d\beta D^{j_1 *}_{m_1'm_1}(\alpha,\beta,\gamma)D^{j_2}_{m_2'm_2}(\alpha,\beta,\gamma)\,d\alpha d\gamma$$

$$=\frac{8\pi^2}{2j_1+1}\delta_{j_1j_2}\delta_{m_1'm_2'}\delta_{m_1m_2} \tag{3.97}$$

进一步讨论可参看 [3] 的 § 14.3。例如，这里式 (3.96) 即其 § 14.3 的式 (5) 和 (6)，式 (3.97) 即式 (34) 等等。

二、李群表示的特征标

李群表示的特征标很重要。和在有限群表示论中一样，许多定性的讨论只用到它。我们在此举例说明它的计算法。

1. 群 $SU(2)$ 和群 $SO(3)$ 例:

(1) 易见: 两个转角相等但转轴不同的转动可用相似变换联系起来。例如:

$$\hat{R}(\vec{i}_1,\frac{\pi}{2})\hat{R}(\vec{i}_2,\omega)\hat{R}(\vec{i}_1,\frac{\pi}{2})^{-1}=\hat{R}(\vec{i}_3,\omega)$$

亦即: 首先 $\hat{R}(\vec{i}_1,\frac{\pi}{2})^{-1}$ 使 $\vec{i}_3$ 成为 $\vec{i}_2$; 接着，作 $\hat{R}(\vec{i}_2,\omega)$ 使绕 $\vec{i}_2$ 转 ω，最后，通过 $\hat{R}(\vec{i}_1,\frac{\pi}{2})$ 使 $\vec{i}_2$ 变成 $\vec{i}_3$。所以，总结果是 $\hat{R}(\vec{i}_3,\omega)$。

(2) 因为联系 $\hat{R}(\vec{i}_2,\omega)$ 和 $\hat{R}(\vec{i}_3,\omega)$ 的 $\hat{R}(\vec{i}_1,\frac{\pi}{2})$ 也在群 $SO(3)$ 中，所以 $\hat{R}(\vec{i}_2,\omega)$ 和 $\hat{R}(\vec{i}_3,\omega)$ 在群 $SO(3)$ 中是同类元素。其表示特征标相同。这个结论可推广: 群 $SO(3)$ 中任意两个转角相等的群元同类，有相同的表示特征标。因为使它们转轴重合的操作也是一个转动，它必在群 $SO(3)$ 中。

(3) 可利用上述结论简化群 $SO(3)$ 或群 $SU(2)$ 表示特征标的计算。方法是选取所讨论群元的转轴 $\vec{n}$ 为 $\vec{i}_3$。于是，该群元的

表示算符写为 $\hat{U}=\exp[-i\omega\hat{J}_3]$，即只涉及 $SU(2)$ 代数的 H 型基

$$H_1=\hat{J}_3$$

从而在不可约表示 D^j 中其表示矩阵是对角的：

$$D^j_{m'm}(\vec{i}_3,\omega)=\langle jm'|\exp[-i\omega\hat{J}_3]|jm\rangle$$
$$=\exp[-i\omega m]\delta_{mm'} \qquad (3.98)$$

转角为 ω 的其它群元和它同类，在不可约表示 D^j 中的表示特征标相同，可计算为：

$$\chi_j(\omega)=\sum_m D^j_{mm}(\vec{i}_3,\omega)=\sum_{m=-j}^{j}\exp[-im\omega]$$
$$=\exp[-ij\omega]\sum_{n=0}^{2j}\exp[in\omega]$$
$$=\{\exp[i(j+\frac{1}{2})\omega]-\exp[-i(j+\frac{1}{2})\omega\}/\{\exp[i\omega/2]-\exp[-i\omega/2]\}$$
$$=\sin[(j+1/2)\omega]/\sin(\omega/2) \qquad (3.99)$$

这里 j 可取整数或半整数。

注意，只要表示的基仍是这 $(2j+1)$ 个 $|jm\rangle$，则任何转动 $\hat{R}(\vec{n},\omega)$ 的表示特征标都由式(3.99)确定，而不论该转动是群 $SO(3)$ 的一个群元或只是它的一个子群（例如以后将讨论的有限阶点群）的群元—— 虽然，如果只是在一个子群中讨论，$\hat{R}(\vec{n},\omega)$ 和 $\hat{R}(\vec{n}',\omega)$ 可能并不再属于同一类了。这在体系对称性降低时关于不可约表示约化（也称为分支律）的讨论中是很重要的。

也可象有限群那样，列出其不可约表示特征标表。对群 $SU(2)$ 或 $SO(3)$，这样的特征标表就是令式(3.99)中 j 取不同整数、半整数值的式子。

2. 其它李群表示的特征标，也可类似地计算。

以 $\psi^\lambda_{r\vec{m}}=|\lambda r\vec{m}\rangle$ 表示相应李代数不可约表示 D^λ 的基矢，其中 r 用以区别简并于同一权矢 $\vec{m}$ 的简并基矢。则通常是直接计算 H 型算符 $\exp[-i\sum_{j=1}^{n}\varphi_j H_j]$（注意这种算符只含 n 个群参数 φ_j，

其余$(h-n)$个参数为0)的特征标,因为它的表示矩阵是对角的:

$$\chi_\lambda(\varphi)=\sum_{\gamma\vec{m}}<\lambda\gamma\vec{m}|\exp[-i\sum_{j=1}^{n}\varphi_j H_j]|\lambda\gamma\vec{m}>=\sum_{\gamma\vec{m}}\exp[-i\sum_{j=1}^{n}\varphi_j m_j] \quad (3.100)$$

式中求和跑遍表示D^λ的所有权矢$\vec{m}=(m_1,m_2,\cdots m_n)$,若某个权矢$\vec{m}$出现$s$次(即其$\gamma$有$s$个取值),则求和中该项出现$s$次。总之,上式对$(\gamma\vec{m})$的求和共包含$n_\lambda$项,$n_\lambda$是表示$D^\lambda$的维度。

作为特例,在上式中令$\varphi_j=0$,则得到

$$\chi_\lambda(0)=n_\lambda \quad (3.101)$$

是表示的维度;若使式(3.100)中的φ_j为无穷小$\delta\varphi_j$,则该式化为

$$\chi_\lambda(\delta\vec{\varphi})=\sum_{\gamma\vec{m}}(1-i\delta\vec{\varphi}\cdot\vec{m})=\sum_{\gamma\vec{m}}1=n_\lambda \quad (3.102)$$

其中 $\delta\vec{\varphi}=(\delta\varphi_1,\delta\varphi_2,\cdots\delta\varphi_n)$

因为一个不可约表示的权矢之和为零。所以,无穷小群元的表示特征标不能充分地表征该表示,必须计算有限群元的特征标(3.100)—式(3.99)是它的一个简单特例(其中$n=1$)。

第六节 李群的直乘表示及其约化

本节简要讨论李群的直乘表示及其约化,并引入$SU(2)$群表示基矢的直乘约化系数,即$3j$符号($C-G$系数)和$6j$符号(Racah系数),以便以后的应用。

一、李群的直乘表示及其约化

1. 直乘表示

设李群对应的李代数有两个不可约表示D^λ和$D^{\lambda'}$,即:

$$\begin{aligned}&H_i\psi^\lambda_{rm}=m_i\psi^\lambda_{rm} \quad (rm)=1,2,\cdots n_\lambda\\&H_i\psi^{\lambda'}_{r'm'}=m'_i\psi^{\lambda'}_{r'm'} \quad (r'm')=1,2,\cdots n_{\lambda'}\end{aligned} \qquad (i=1,2,\cdots n)$$

且$(n_\lambda\times n_\lambda')$个乘积$\psi^\lambda_{rm}\ \psi^{\lambda'}_{r'm'}$是线性独立的,则它们给出李代数一

个直乘表示 $D^{(\lambda\times\lambda')}$:

$$H_i\psi_{rm}^{\lambda}\psi_{r'm'}^{\lambda'}=(m_i+m_i')\psi_{rm}^{\lambda}\psi_{r'm'}^{\lambda'} \tag{3.103}$$

这里 H_i 表现为微分算符,直乘表示的权矢为两表示权矢的所有可能的和(共有 $n_\lambda n_{\lambda'}$ 个)。

同时,这也给出李群的一个直乘表示 $D^{(\lambda\times\lambda')}$:

$$\begin{aligned}&\exp[-i\sum_{j=1}^{n}\varphi_jH_j]\,\psi_{rm}^{\lambda}\ \psi_{r'm'}^{\lambda'}\\&=\{\exp[-i\sum_j\varphi_jH_j]\psi_{rm}^{\lambda}\}\{\exp[-i\sum_j\varphi_jH_j]\psi_{r'm'}^{\lambda'}\}\\&=\exp[-i\sum_j\varphi_j(m_j+m_j')]\,\psi_{rm}^{\lambda}\psi_{r'm'}^{\lambda'}\end{aligned} \tag{3.104}$$

利用式(3.104)算出的直乘表示特征标必为两表示特征标的乘积

$$\chi_{(\lambda\times\lambda')}(\varphi)=\chi_\lambda(\varphi)\chi_{\lambda'}(\varphi) \tag{3.105}$$

2. 直乘表示的约化

对应于直乘表示的约化,特征标关系为

$$\chi_{(\lambda\times\lambda')}(\varphi)=\sum_{\lambda''}a_{\lambda''}\chi_{\lambda''}(\varphi) \tag{3.106}$$

其中 $a_{\lambda''}$为不可约表示 $D^{\lambda''}$在直乘约化中出现的次数。虽然原则上可象有限群那样根据特征标正交定理(3.40),用式(3.41)去计算 $a_{\lambda''}$,但由于此式用起来并不方便,同时式(3.106)对 λ''的求和有无穷多项,所以,实际上是用各种不同的技巧直接求出有限个$a_{\lambda''}$,使式(3.106)得到满足,其余的 $a_{\lambda''}$就都是零了。

例如,群 $SU(2)$两个不可约表示 D^l 和 $D^{1/2}$ 的直乘,其直乘特征标

$$\begin{aligned}\chi_l(\omega)\chi_{1/2}(\omega)&=[\sin(l+1/2)\omega/\sin(\omega/2)][\sin\omega/\sin(\omega/2)]\\&=[\sin l\omega+\sin(l+1)\omega]/\sin(\omega/2)\end{aligned}$$

说明 $$D^l\times D^{1/2}=D^{l+1/2}\oplus D^{l-1/2} \tag{3.107}$$

这正是熟悉的角动量耦合结果。

同样 $$D^{j_1}\times D^{j_2}=\sum_{j}^{\oplus}D^{j} \tag{3.108}$$

其中 $$j=j_1+j_2\ ,j_1+j_2-1\ ,\cdots\ |j_1-j_2| \tag{3.109}$$

也可由特征标分解式(3.106)证明。满足式(3.109)的 j_1 ,j_2 和 j 称为满足三角形关系 $\Delta(j_1 j_2 j)$。

二、群 $SU(2)$ 直乘表示基的约化系数

按照式(3.41)或(3.106),从特征标关系去判断了直乘表示约化为那些不可约表示的直和以后,如果要得到所约化成的这些不可约表示的基矢以作进一步的讨论或计算时,就需要基的直乘约化系数。

为了以后的需要,我们分别简介群 $SU(2)$ 两个和三个不可约表示直乘约化时基的约化系数,只列举定义和性质而不予证明。

1. C－G 系数和 3j 符号

式(3.108)中属于不可约表示 D^j 的基矢 $|j_1 j_2 jm>$ 是 D^{j_1} 和 D^{j_2} 两基矢直乘 $|j_1m_1 j_2m_2>=|j_1m_1>|j_2m_2>$ 的线性组合,组合系数即为 Clebsch－Gordan 系数(简称 C－G 系数):

$$<j_1 m_1\ j_2m_2|\ j_1\ j_2\ jm> = <j_1m_1\ j_2m_2|\ jm>$$

$$|j_1 j_2\ jm> = \sum_{m_1 m_2}|j_1\ m_1\ j_2m_2> <j_1m_1\ j_2m_2\,|j_1\ j_2\ jm> \tag{3.110}$$

式中只对 m_1 和 m_2 的所有允许值求和,j_1 和 j_2 是确定的。特别是,我们将来要具体用到 $j_2=1$ 和 $j=j_1$ 的 C－G 系数。它的值为:([3]的表 16;设 $\Delta(j_1 j_2 j)$ 和 $m=m_1+m_2$,否则为零)。

$$m_2=\pm 1:\ <jm_1 1m_2|\ j\,1\,jm> = \mp\sqrt{(j\pm m)\ (j\mp m+1)}\Big/\sqrt{2j\,(j+1)}$$

$$= \mp\sqrt{(j\mp m_1)\,(j\pm m_1+1)}\Big/\sqrt{2j\,(j+1)} \tag{3.111}$$

$$m_2=0: \quad \langle jm_1 10|j1jm\rangle = m/\sqrt{j(j+1)} = m_1/\sqrt{j(j+1)}$$

按第二章第六节所述的关于不可约表示基相因子的任意性，现已经选择 D^{j_1}、D^{j_2} 以及 D^j 各基的相因子，使上式中 C－G 系数都是实的。

对应于直乘约化基矢 $|j_1 j_2 jm\rangle$ 的这种选择，直乘约化出的不可约表示 D^j 的矩阵也确定为：

$$D^j_{m'm}=\sum_{m_1'm_1} D^{j_1}_{m_1'm_1} D^{j_2}_{m'-m_1',m-m_1} \langle j_1m_1 j_2m-m_1|j_1 j_2 jm\rangle \cdot \langle j_1m_1' j_2m'-m_1'|j_1 j_2 jm'\rangle \tag{3.112}$$

式(3.112)的逆为

$$D^{j_1}_{m_1'm_1} D^{j_2}_{m_2'm_2}=\sum_j \langle j_1m_1' j_2m_2'|j_1 j_2 j m_1'+m_2'\rangle \cdot \langle j_1m_1 j_2m_2|j_1 j_2 j\, m_1+m_2\rangle D^j_{m_1'+m_2',\,m_1+m_2} \tag{3.113}$$

式(3.112)和(3.113)称为 Clebsch－Gordan 级数。

和 C－G 系数相当的 3j 符号也广泛使用，其定义如下：

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m}[j]^{-1/2}\langle j_1m_1 j_2m_2|j_1 j_2 j -m\rangle \tag{3.114}$$

其中 $\quad [j]=2j+1 \tag{3.115}$

注意：j 可取整数或半整数，但 $(j\pm m)$ 总是整数，$[j\pm(j_1+j_2)]$ 总是整数。这种性质在具体计算中很有用。

3j 符号具有如下性质：

1) $$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}=0 \quad 除非有\begin{cases} m_1+m_2+m_3=0 \\ \Delta(j_1 j_2 j_3) \end{cases} \tag{3.116}$$

2) $$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix}：\text{列循环不变} \tag{3.117}$$

3) $$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix}：\text{列对换可能反号} \tag{3.118}$$

4) $$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}：\text{底行循环不变} \tag{3.119}$$

5) $$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}：\text{底行反号可能反号} \tag{3.120}$$

6) $$[j_3] \sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & m_2 & m_3' \end{pmatrix} = \delta_{j_3 j_3'} \delta_{m_3 m_3'} \tag{3.121}$$

7) $$\sum_{j_3 m_3} [j_3] \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \tag{3.122}$$

后两式称为么正性。

C－G 系数和级数，以及 $3j$ 符号可参考[3] 的 §14－2 和 §14－3。$3j$ 符号已全部算出列成表[4]，也可编个小程序计算。

2. 拉卡(Racah)系数和 $6j$ 符号

群 $SU(2)$的 3 个不可约表示 D^{j_1}、D^{j_2} 和 D^{j_3} 直乘约化后含有哪些不可约表示 D^j，是完全确定的且和耦合次序无关；但耦合基矢 $|j_1 j_2 (j_{12}) j_3; jm>$ 和 $|j_1, j_2 j_3 (j_{23}); jm>$是不同的，即和耦合次序

有关：前者是取 1 个 $D^{j_{12}}$ ($\subset D^{j_1}\times D^{j_2}$) 和 D^{j_3} 直乘约化所得 D^j 的基矢，后者是 D^{j_1} 和 $D^{j_{23}}$ ($\subset D^{j_2}\otimes D^{j_3}$)直乘约化所得 D^j 的基矢。即使 j 和 m 的值取得一样，二者也是不同的，各给出一套写出 $|jm>$ 的表象基矢，由 Racah 系数 $W(j_1\, j_2\, j_3;j_{12}\, j_{23})$ 相联系：

$$|j_1\, j_2\, (j_{12})j_3\,;jm> = \sum_{j_{23}} |j_1\,, j_2\, j_3\, (j_{23});jm> ([j_{12}][j_{23}])^{1/2} \cdot W(j_1\, j_2\, j j_3;j_{12}\, j_{23}) \tag{3.123}$$

式中对 $\hat{J}_{23}=\hat{J}_2+\hat{J}_3$ 的量子数 j_{23} 的一切可能值求和。同时，系数 W 和投影量子数 m 无关，也是实数。

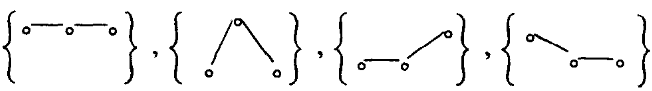
和 Racah 系数相当的是 $6j$ 符号，其定义如下：

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j} W(j_1\, j_2\, j\, j_3\,;j_{12}\, j_{23}) \tag{3.124}$$

$6j$ 符号具有更高的对称性

1) $$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix} = 0 \quad 除非有 \begin{Bmatrix} \Delta\,(j_1\, j_2\, j_{12}) \\ \Delta\,(j_3 j_2\, j_{23}) \end{Bmatrix} 及 \begin{Bmatrix} \Delta\,(j_3\, j\, j_{12}) \\ \Delta\,(j_1\, j\, j_{23}) \end{Bmatrix} \tag{3.125}$$

可形象地表示这 4 个 Δ 关系如下：



2) $$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ l_2 & l_1 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ l_2 & l_3 & l_1 \end{Bmatrix} \tag{3.126}$$

即对列的任何交换不变。

3) $$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ j_1 & l_2 & j_3 \end{Bmatrix} \tag{3.127}$$

即对底行任何两个数与顶行对应两数的交换不变。

$$4)\sum_{j_{12}}[j_{12}][j_{23}]\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23}' \end{Bmatrix}=\delta_{j_{23}j_{23}'} \tag{3.128}$$

$$5)\sum_{j_{23}}(-1)^{j_{12}+j_{23}+j_{31}}[j_{23}]\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_1 & j_3 & j_{31} \\ j_2 & j & j_{23} \end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j & j_3 & j_{31} \end{Bmatrix} \tag{3.129}$$

后两式亦称为正交性。

6j符号可参阅[5] 的§1－6或[6] 的§5－2，并已算出列成表[4]。 也可编个小程序计算。

3. 联系3j和6j符号的两个公式

$$1)\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}=\sum_{\mu_1\mu_2\mu_3}(-1)^{l_1+l_2+l_3+\mu_1+\mu_2+\mu_3}$$

$$\cdot\begin{pmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -\mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & m_3 \end{pmatrix} \tag{3.130}$$

$$2)\sum_{m_3}(-1)^{l_1+l_2+\mu_1+\mu_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

$$=\sum_{l_3\mu_3}(-1)^{l_3+\mu_3}[l_3]\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -\mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{pmatrix} \tag{3.131}$$

习　题

1. 试证群$SO(n)$的生成元是$n\times n$的反对称矩阵。

2. 指出群$SO(3)$的生成元I_p，微量算符$\hat{I}_p^{(0)}$，以及轨道角动量在$l=2$的表象中的矩阵$[L_p]$三者的区别和联系。

3. 已知泡里矩阵

$$\sigma_2=\begin{bmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{bmatrix}$$

证明下述行列式为1的2×2正交矩阵$u(\beta)$可写成

$$u(\beta)=\begin{bmatrix}\cos\beta & -\sin\beta\\ \sin\beta & \cos\beta\end{bmatrix}=\exp[-i\beta\sigma_2]$$

(提示：把右边展成形式上的指数级数，并利用泡里矩阵的性质$\sigma_2^2=E$)

第四章　群论和量子力学

本章说明群论特别是群表示论在量子力学和光谱学中应用的几个主要方面。举例尽量以熟知的原子光谱为主。

第一节　哈密顿对称群和定态波函

本节首先说明原理，然后以类氢离子为例，并引入双值群概念。

一、哈密顿对称群 G

设 R 是自然空间的线性么正变换且保持所研究系统的哈密顿 $\hat{H}(\vec{X})$ 不变，则所有这些 R 所构成的群 G 称为系统的哈密顿对称群：

$$\psi(\vec{X},t) \xrightarrow[R]{} \hat{P}_R\psi(\vec{X},t) = \psi'(\vec{X},t) \tag{4.1}$$

$$\hat{H}(\vec{X}) \xrightarrow[R]{} \hat{P}_R\hat{H}(\vec{X})\hat{P}_R^{-1} = \hat{H}'(\vec{X}) = \hat{H}(\vec{X}) \tag{4.2}$$

由于 $\hat{H}(\vec{X})$ 是量子力学中作用于波函数上的算符，所以上述两式的结合

$$\hat{H}(\vec{X})\psi(\vec{X},t) \xrightarrow[R]{} \hat{P}_R\hat{H}(\vec{X})\hat{P}_R^{-1}\hat{P}_R\psi(\vec{X},t) = \hat{P}_R[\hat{H}(\vec{X})\psi(\vec{X},t)]$$

才和式 (4.1)相一致，这是必要的，因为 $\hat{H}(\vec{X})\psi(\vec{X},t)$ 也是一个波函数。$\hat{H}(\vec{X})$ 和 $\psi(\vec{X},t)$ 之所以在 R 诱导下会变化，是因为它们都是定义于自然空间的函数。

式 (4.2)表明：对于群 G 的一切元素 R

$$[\hat{P}_R,\hat{H}(\vec{X})] = 0 \tag{4.3}$$

由于
$$\hat{H}(\vec{X}) = -\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{X})$$

而 $\vec{\nabla}^2$ 在转动，反演、平移下都不变

$$[\hat{P}_R, \vec{\nabla}^2] = 0 \tag{4.4}$$

所以式 (4.3)意味着

$$[\hat{P}_R, V(\vec{X})] = 0 \tag{4.5}$$

即系统的位能是群 G的变换不变的。

二、 定态波函 $\psi_m^i(\vec{X})$是哈密顿对称群G 表示的基

< 证 >

设 $\psi_m^i(\vec{X})$ $(m=1,2,\cdots n_i)$ 是简并于同一能级 E_i 的定态波函

$$H\psi_m^i = E_i\psi_m^i \qquad (m=1,2,\cdots n_i) \tag{4.6}$$

$i=1,2,\cdots$ 的 $\psi_m^i(X)$构成一个完备的函数系列

因 $$\hat{P}_R\hat{H}\psi_m^i = \hat{H}\hat{P}_R\psi_m^i = E_i\hat{P}_R\psi_m^i \tag{4.7}$$

故 $\hat{P}_R\psi_m^i$ 也是 $\hat{H}$ 的本征值为 E_i 的本征函数，因而 $\hat{P}_R\psi_m^i$ 按完全系展开的式中必只包含对应同一i 值的 n_i 项，即它必可展开为 n_i个 ψ_m^i 的线性和

$$\hat{P}_R\psi_m^i = \sum_n \psi_n^i \Gamma^i(R)_{nm} \tag{4.8}$$

式中 $\Gamma^i(R)_{nm}$ 是线性组合系数，易证明n_i^2 个这样的数给出的矩阵$\Gamma^i(R)$是群 G 的一个表示 $\Gamma^i(G)$中对应于群元 R 的矩阵:

设 $\hat{P}_{R'}\psi_m^i = \sum_{n'} \psi_{n'}^i \Gamma^i(R')_{n'm}$

则 $$\hat{P}_{R'}\hat{P}_R\psi_m^i = \hat{P}_{R'}\sum_n \psi_n^i \Gamma^i(R)_{nm}$$

$$= \sum_{nn'} \psi_{n'}^i \Gamma^i(R')_{n'n} \Gamma^i(R)_{nm}$$

$$= \sum_{n'} \psi_{n'}^i [\Gamma^i(R')\Gamma^i(R)]_{n'm} \tag{4.9}$$

即群元的乘积$\hat{R}\hat{R}'$对应于矩阵 $\Gamma^i(R)$和 $\Gamma^i(R')$的乘积，所以 $\Gamma^i(G)$是群 G 的一个表示群，基由 n_i个定态波函 ψ_m^i 构成。

< 讨论 > 关于表示$\Gamma^i(G)$的可约性

1) $\Gamma^i(G)$不可约，这是一般情况

这时，因$\Gamma^i(G)$不可约，根据式(4.3)和舒尔引理一，在此表示

中 H的矩阵必是常数矩阵。

$$H=\lambda\cdot 1=E_i\cdot 1 \tag{4.10}$$

即必有 n_i 度简并，符合式 (4.6)的假设。

2) $\Gamma^i(G)$可约，称为偶然简并

不能排除式 (4.8)中的 $\Gamma^i(G)$可约这种可能，因为上面的论证只证明了 $\Gamma^i(G)$是个表示，但并未证明它必不可约。一般认为：属于一个不可约表示$\Gamma^\lambda(G)$的n_λ个波函在群G元素诱导下，按$\Gamma^\lambda(G)$矩阵在自身这个 n_λ 维子空间内变换，即有自已所属的特定变换性 (又称“对称性”)；不同的不可约表示对应不同的变换性，因而对应不同的能级。假若 $\Gamma^i(G)$是可约的 (即可约化为若干不可约表示的直和)，而表示 $\Gamma^i(G)$的所有基矢仍对应于同一能量 E_i，即 H 的表示矩阵仍是式 (4.10)，则不同不可约表示对应的能量相同，和上述认识不一致了，故称为“偶然简并”。

事实上，按舒尔引理一的逆定理来考察，虽然和所有 $\hat{P}_R$ 对易的 $\hat{H}$ 在$\Gamma^i(G)$表示中是常数矩阵 (4.10)，但我们并没有证明和所有 $\hat{P}_R$ 对易的算符在 $\Gamma^i(G)$ 中都只能是常数矩阵，因而 $\Gamma^i(G)$ 可能是可约的。例如，在库仑场中的氢原子，其 $\hat{L}^2$ 算符和群 $SO(3)$的一切元素对易 (也和 $\hat{H}$ 对易)，但它在能量为 E_n 的 n^2 个简并波函数ψ_m^{nl} $(l=0,1,2,\cdots n-1,m=l,l-1,\cdots-l)$作为基矢的表示中仅是对角矩阵而非常数矩阵 [本征值为$l(l+1)\hbar^2$，每个本征值简并度为 $(2l+1)$]。因而，这个表示是群 $SO(3)$的可约表示，因为它包含 n 个 l 不同的不可约表示 D^l。其原因是，库仑场不仅是球对称的 (不依赖于 θ,φ)，而且作为r 的函数是r^{-1}型的。这种特殊类型的函数包含着新的对称性 (有时称为动力学对称性)，它使得主量子数 n 相同而 l 不同的能级“偶然”地简并起来。包括这种动力学对称性要用到群 $SO(4)$，见[7] 的 21 章。在核壳层模型中广泛使用的三维各向同性谐振子势，不仅是球对称的，而且势作为 r 的函数是r^2型的，因而用群 $SO(3)$作为哈密顿对称群时，亦出现偶然简并。要用 $SU(3)$群的表示才能反映

能级的简并度。可参看〔7〕的第 20 章。

所以,偶然简并的出现,总是和未被包括在哈密顿对称群内的某种对称性相联系的。

< 应用 >

根据这个原理,量子系统的能级都是用哈密顿对称群 G 的不可约表示符号标志的。这些标志就说明了能级的简并度以及相应波函数的变换性质;如果要计算能级的位置,利用投影算符方法对每个不可约表示找到一个 (例如第 1 个)基矢,用这些基矢来计算能量,则可大大降低能量矩阵的维度并求得对应这些能量的实际波函[详见式 (4.39)后讨论],如第二章第七节中处理分子振动时所述。实际上,群论在分子振动和量子体系能级标志和计算中的这种应用,都是一个求解本征方程的问题,所以方法很类似。不同处仅在于群表示基矢的物理内容和数学形式不同:前者是位移,后者是定义于空间的波函数。

三、类氢原 (离)子的定态作为双值群 $SO(3)^*$ 或 $O(3)^*$ 不可约表示的基

类氢原子是运动在原子实所产生的球对称场中的单电子系统。下面从群表示论角度讨论其定态波函。

1. 不计空间反演

其定态轨道波函 $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$是群$SO(3)$或 $SU(2)$不可约表示 D^l 的基矢,$(2l+1)$个这样波函构成这个表示的基。

其定态自旋波函 u_{s_z} 写于自表象中为

$$u_+=\binom{1}{0} \quad 和 \quad u_-=\binom{0}{1} \tag{4.11}$$

它们是群 $SU(2)$不可约表示 $D^{1/2}$ 的基,或者说成是群 $SO(3)$ 双值表示 $D^{1/2}$ 的基。

在应用中,为了方便,常引人等效的双值旋转群 $SO(3)^*$ 的概念。可认为它是一个旋转算符群,和群 $SU(2)$ 有一一对应的同

构关系。由式 (3.76)，和 $u(\vec{n},\omega)$ 反号但对应同一转动的是 $u(-\vec{n},2\pi-\omega)$，它可以化为:

$$u(-\vec{n},2\pi-\omega)=u(-\vec{n},-\omega)u(-\vec{n},2\pi)$$
$$=u(\vec{n},\omega)u(-\vec{n},2\pi)=u(\vec{n},\omega)u(\hat{\bar{E}}) \tag{4.12}$$

上式中:我们按旋转算符群的习惯、用 $\vec{n}$ 而不用 $-\vec{n}$ 来描述转动；同时，由于式 (3.74)，我们引入了绕任意轴 $\vec{n}$ 转 2π 的算符 $\hat{\bar{E}}$，它在群 $SU(2)$ 中的矩阵表示是 2×2 的负单位矩阵

$$u(\hat{\bar{E}})=u(\vec{n},2\pi)=-\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix} \tag{4.13}$$

于是，由 $0\leqslant\omega<2\pi$ 的一切旋转 $\hat{R}(\vec{n},\omega)$ 和 $\hat{\bar{E}}$ 生成的群 (包括全部 $\hat{\bar{E}}\hat{R}=\hat{R}\hat{\bar{E}}=\hat{\bar{R}}$)就是双值旋转算符群 $SO(3)^*$。它和群 $SU(2)$ 同构，故群 $SO(3)^*$ 的表示就是群 $SU(2)$ 的表示，这些表示都是单值的。

这样，完全的定态波函 $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)u_{S_z}$是双值旋转群 $SO(3)^*$ 的直乘表示 $D^l\times D^{1/2}$ 的基矢。

2. 计入空间反演

1) 因为定义于自然空间的任意标量函数 $\psi(\vec{X})$都可以写成宇称为偶和奇的两部分$\psi_+(\vec{X})$和 $\psi_-(\vec{X})$之和

$$\psi(\vec{X})=\psi_+(\vec{X})+\psi_-(\vec{X}) \tag{4.14}$$

其中 $\psi_+(\vec{X})=[\psi(\vec{X})+\psi(-\vec{X})]/2$ 满足 $\hat{i}\psi(\vec{X})=\psi_+(\vec{X})$ (4.15)

$\psi_-(\vec{X})=[\psi(\vec{X})-\psi(-\vec{X})]/2$ 满足 $\hat{i}\psi_-(\vec{X})=-\psi_-(\vec{X})$ (4.16)

所以轨道宇称的本征值只有 +1 和 −1 两个。换言之，2 阶群 $C_i=(\hat{E},\hat{i})$只有两个一维不可约表示 Γ_g 和 Γ_u，如表 2.2 所示。

包括反演 $\hat{i}$ 以后，哈密顿对称群成为群 $O(3)$ (也称群 R_{3i})，它是以群 $SO(3)$(也称群R_3)为不变子群的混合李群，也是群$SO(3)$和群 $C_i=(\hat{E},\hat{i})$的直乘群。按照第二章第五节关于直接乘积群不可约表示的讨论，对应群$SO(3)$的一个不可约真实表示D^l，群 $O(3)$有两个不可约表示 D_g^l 和 D_u^l

$$D_g^l(\hat{i}) = +1 \tag{4.17}$$

$$D_u^l(\hat{i}) = -1 \tag{4.18}$$

式中 1 为 $(2l+1)$维单位矩阵。

类氢原子的轨道波函 $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$是空间反演 $\hat{i}$的本征态,本征值为$(-1)^l$。这是因为

$$\hat{i}Y_l^m(\theta,\varphi) = Y_l^m(\pi-\theta,\pi+\varphi) = (-1)^l Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{4.19}$$

所以,当 l 为偶数时,$R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$是表示 D_g^l 的基矢;当 l 为奇数时,它是 D_u^l 的基矢。即单电子表示 D^l的宇称为 $(-1)^l$。

表示的特征标可由式 (4.19)及 (3.99)而得到:

$$\chi_l(\hat{R}\hat{i}) = (-1)^l \sin(l+1/2)\omega/\sin(\omega/2) \tag{4.20}$$

特别是 $$\chi_l(\hat{i}) = (-1)^l(2l+1) \tag{4.21}$$

2)同时包括自旋和反演,哈密顿对称群是双值旋转反演群 $O(3)^*$。它是双值旋转群 $SO(3)^*$和群 C_i 的直乘群,也是个算符群。注意群 $SU(2)$中不包括反演 $\hat{i}$,$\hat{i}$ 也不能用 2×2 的么正矩阵表示。群 $O(3)^*$的不可约表示也是将群 $SU(2)$每个不可约表示 D^j 扩充为D_g^j和 D_u^j 两个,j 取整数半整数。现在需讨论自旋本征态 u_{s_z}在反演$\hat{i}$ 作用下的变换性,即电子的内禀宇称 π 的问题:

$$\hat{i}u_{s_z} = \pi u_{s_z} \qquad (s_z = +, -) \tag{4.22}$$

由于两次反演恢复原位,相当于转了零度或 2π。

故 $$\pi^2 = \pm 1$$

从而 $$\pi = \pm 1, \quad \pm i$$

理论上都是可能的。因为群 $SO(3)^*$ 中同时有 $\hat{E}$ 和式 (4.13)中的 $\hat{\bar{E}}$,故群 $O(3)^*$ 同时有 $\hat{i}$和 $\hat{\bar{E}}\hat{i}$。从而,π 取$+1$或-1、并没有原则区别。在各种基本粒子反应中,费米子必成对出现。由于轻(重)子数守恒,轻 (重)子之间只有相对内禀宇称。假定其中一种粒子的内禀宇称值以后,其余的才能确定。不同基本粒子的相对内禀宇称可在涉及粒子转化的反应中观察确定。例如,通常定电子和核子内禀宇称为$+1$,实验已证明光子和 π 介子的 π 就是-1,

等等。进一步讨论说明，费米子的 π 只能取 ± 1或 $\pm i$，而不是实虚两类都存在，通常都取为实。

于是，定态波函 $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)u_{S_z}$ 是群 $O(3)^*$ 的直乘表示 $D_g^l\times D^{1/2}$ 或 $D_u^l\times D^{1/2}$ 的基，l 偶时为前一个，l 奇时为后一个，关系明确简单，所以常可不计（或先不计）反演进行讨论。

本节虽举的是单电子原子问题，但其原理对于多电子原子，原子团以及晶体中的电子系统都一样。

第二节　直乘表示的约化

群论在光谱学中的应用大量地涉及直乘表示的约化。对于自由原(离)子而言，因为哈密顿对称群是 $SO(3)$或 $SU(2)$，这就是角动量耦合的问题，如第三章第六节所述；对于原子团或晶体系统，也有类似的直乘表示约化的问题。不过，那时的轨道角动量已不是守恒量，不属完全的量子力学力学量集合（L 不是好量子数），所涉的直乘约化是分子点群或空间群表示的直乘约化。这种约化中，第一个也是最简单的问题，是根据表示特征标关系确定约化后能得到那些不可约表示；其次是用基的直乘约化系数(广义的 C—G 系数等）找到这些不可约表示的代表基矢以作进一步的讨论或计算之用；最后，有时候还要找对应于约化后不可约基的表示矩阵，例如第三章第六节提到的 C－G 级数问题。

本节仅举自由原（离）子中最简单的例子，并且暂时不涉及 C－G 系数和 C－G 级数那种问题的具体讨论。

一、单电子的旋轨耦合

哈密顿中计入旋轨耦合哈密顿［详见式 (5.107)］

$$H_{sl}=\xi_{nl}\vec{s}\cdot\vec{l} \tag{4.23}$$

后，波函中要计入自旋部分 u_{S_z}，如前节所述，这时的波函是直乘表示 $D^l\times D^{1/2}$ 的基，但由于式 (4.23)的H_{sl}，$\vec{s}$和$\vec{l}$已不和哈密顿对

易，不属完全力学量集合，能级是按总角动量$\vec{j}=\vec{s}+\vec{l}$划分和标志的。用群论语言，就是表示$D^{l}\times D^{1/2}$是可约的，不可约表示是用式(3.107)的$D^{j}=D^{l+1/2}$或$D^{l-1/2}$标志的，二者对应的能级一般不同，称为能级的旋轨分裂。

二、两电子系统

哈密顿 $$H=\sum_{i=1}^{2}[-\frac{\hbar^{2}}{2}\vec{\nabla}_{i}^{2}+v(\vec{X}_{i})+\xi_{n_il_i}\vec{s}_i\cdot\vec{l}_i]+\frac{e^{2}}{r_{12}} \tag{4.24}$$

若将两电子波函相乘，所得波函是

直乘表示 $$D^{l_1}\times D^{1/2}\times D^{l_2}\times D^{1/2} \tag{4.25}$$

的基。如所周知，这时两电子系统的能级是按总角动量$\vec{J}$标志的，它对应群$SO(3)^*$的、上述直乘表示(4.25)约化后的不可约表示D^{J}。约化方案通常有两个

1)$L-S$耦合：$$[D^{l_1}\times D^{l_2}]\times[D^{1/2}\times D^{1/2}]=\sum_{L}{}^{\oplus}D^{L}\times\sum_{S}{}^{\oplus}D^{S}$$

$$=\sum_{SLJ}{}^{\oplus}D^{J}(S,L)\text{对应光谱项}{}^{2S+1}L_J \tag{4.26}$$

2)$j-j$耦合：$$[D^{l_1}\times D^{1/2}]\times[D^{l_2}\times D^{1/2}]=\sum_{j_1}{}^{\oplus}D^{j_1}\times\sum_{j_2}{}^{\oplus}D^{j_2}$$

$$=\sum_{j_1j_2J}{}^{\oplus}D^{J}(j_1,j_2)\quad\text{对应光谱项}{}^{(j_1j_2)}J \tag{4.27}$$

这两个方案最后得到的D^{J}谱项数是一样的。

原子光谱理论中，直到稀土和放射族原子，都用$L-S$耦合方案。在核壳层模型理论中也用$j-j$耦合方案，但仍常转到$L-S$方案中计算。

注意，当$(n_1l_1)=(n_2l_2)$时，是两个等价电子系统。这时，泡里原理将排除一些谱项。仅对两个等价电子系统可一般预言哪些谱项是允许的。例如，$L-S$耦合中，允许的项满足$S+L=$偶。

多电子系统（稀土离子甚至有f^{7}电子或空穴系统）显然将涉

及大量的直乘约化，加上泡里原理的作用，问题处理起来变得相当复杂。但它们在实用上很重要，已作了大量研究，并发展了系统的办法，我们将在下一章讨论。

第三节　对称性降低时表示的约化

除了部分低压原子和离子气外，光谱总是和原子集团（分子，络离子，原子簇等）或固体中电子态（或声子态等量子态）之间的跃迁相联系的。这些量子态对应的哈密顿已不具全旋转对称性，其哈密顿对称群或者完全由全旋转反演群 $O(3)^*$ 的一部分元素构成(从而是群 $O(3)^*$ 的子群)，或者包含有群 $O(3)^*$ 的部分元素。前者，例如原子集团的分子点群；后者，例如晶体的空间群。特别是，在络离子光谱的晶场理论中，其定态波函数是在自由离子的 l^N 组态近似(或及组态混合)下求解的，对应得到自由离子能谱的晶场分裂。这是个典型的群 $O(3)^*$ 的不可约表示向其子群不可约表示约化，也即对称性降低时表示约化问题。其它能谱的标志和计算，也都和群不可约表示向其子群不可约表示的约化有关。本节以一个简单的晶场能级分裂问题为例说明这种约化，第七章要专门讨论晶场光谱问题，其余这种约化的例子在后面几章中会在不同场合，为了不同的需要而多次出现。

一、<例>

设有个以 d^1 电子为价电子的离子，例如 Ti^{3+}，处在正八面体构形的配位离子的围绕中，形成一个络离子。其哈密顿

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$$

其中 $\hat{H}_0$ 包含 Ti^{3+} 离子的原子实产生的球对称势场，$\hat{H}$ 为周围配位离子产生的具有八面体对称性(点群 O 或 O_h)的微扰势场。则总哈密顿 $\hat{H}$ 的对称群是群 O，它是群 $SO(3)$ 的一个子群，因为它由 24 个特定的转动构成，详见第六章。

1）作为群 $SO(3)$ 的不可约表示 D^2 的基的 5 个定态波函数

$|32m> = R_{3d}(r)Y_2^m(\theta,\varphi)$ $(m=2,1,0,-1,-2)$，在 $H \approx H_0$ 的近似下，对应同一能级，即能级是 5 度简并的。在计入 $\hat{H}$ 后，能级按群 O 的不可约表示标志。作为群 O 的表示，这个 5 维的表示是可约的，它按下述方式约化:

$$D^2 = E \oplus T_2 \tag{4.28}$$

这只要在式 (3.99) 中以 $l=2$ 代入，算出群 O 的 5 类元素 ($\omega=0,\ 2\pi/3,\ 2\pi/2\ ,\ 2\pi/2\ ,\ 2\pi/4$) 的特征标 $5,-1,1,1,-1$，利用群 O 的特征标表 (附录 I)、用视察法或公式 (2.58) 就可证明。所以，原来 5 度简并的能级 $E(d)$ 分裂为两个能级 $E(e)$ 和 $E(t_2)$，如图 4.1 所示。

2) 相应于这个约化，表示的基矢 (定态波函) 也重新组合:

$$|32\Gamma r> = \sum_m |32m> \cdot <2m|2\Gamma r> \tag{4.29}$$

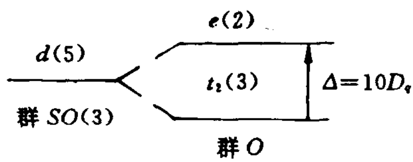


图4.1　d^1 能级在八面体场中的分裂

组合系数 $<2m|2\Gamma r>$ 可用前述投影算符方法作出，因为现在的波函 $|32\Gamma r>$ 就是群 O 不可约表示 $\Gamma(O)$ 的第 r 个基矢。

例如:

$$|32t_2\eta> = \frac{-1}{\sqrt{2}}[\ |21> - |2\bar{1}>]$$

$$|32ev> = \frac{1}{\sqrt{2}}[\ |322> + |32\ -2>]$$

根据 $Y_2^m(\theta,\varphi)$ 的函数形式，可以证明这样作出的两个 e 型轨道的电子云指向配位的负离子，3 个 t_2 型轨道则指向这些负离子间的间隙 (参看式 (7.12))。因而，$E(e)$ 高于 $E(t_2)$，其分裂记为 $\Delta = 10D_q$。由此看出对称性降低时能级简并度降低 (因而能级发生分裂) 的物理原因。从群论角度看，子群包含的群元较少，其

不可约表示的维度一般也降低，这正是对称性降低时原不可约表示常成为子群的可约表示，因而要进行约化才能正确标志划分能级的原因。如式 (4.28)所示的这种约化规律称为对称性降低时的约化分支律。

这种导致不可约简并度降低的微扰有时称为低对称微扰。还有一种称为对称微扰，能解除偶然简并，但不能解除不可约简并。例如从氢原子到类氢原子，哈密顿对称群仍是球对称群 $SO(3)$，但势能已不再是 r^{-1} 型库仑场，能级同时依赖于 n 和 l，即对 l 的偶然简并被解除，但对 m 的 $(2l+1)$度简并、也即不可约表示 D^l 的简并度并没有解除。

二、 约化分支律的表和相容关系图

就所述的这种约化，[1] 中列举了群 $O(3)^*$ 的不可约表示向 32 种晶体点群的不可约表示约化的“群表示相容关系表”，例如

$$\left\{\begin{array}{llllll} \text{群} & SO(3) & D^0 & D^1 & D^2 & D^3 \\ \text{群} & O & A_1 & T_1 & T_2+E & A_2+T_1+T_2 \end{array}\right. \quad \cdots$$

该文献中还有在点群和其子群 (也是点群)的不可约表示之间的这种表。此外，空间群不同波矢群的不可约表示之间也存在这种相容关系表，如表 9.22 和9.27。与此相对应，所算出的各种能谱曲线(横轴为某种作用参数比，如图 4.2)或色散曲线(横轴为波矢 $\vec{k}$，如图 9.16)等，在对称性转折处都体现这种相容关系 (包括简并度改变的关系)。

第四节　力学量算符的性质和选择定则

前述几节都是讨论定态波函的变换性。本节讨论力学量算符的变换性、算符和波函数在变换 (或算符)作用下表现的异同。然后讨论矩阵元选择定则。

一、 力学量算符的性质

量子力学中，可以测量的力学量用作用于态函数上的厄米算

符 $\hat{Q}=(\cdots\hat{Q}_i\cdots)$ 表示,例如 $\hat{\vec{r}},\hat{\vec{P}},\hat{\vec{L}},\hat{Q}_{ij}$ (四极矩)等。在哈密顿对称群G 的元素 (即自然空间的么正变换 R)作用下,其表现有三个特点:

1)由作用在$\psi(\vec{X})$上的算符P_R按变换式 (4.2)变换:

$$\hat{Q}_i \xrightarrow[R]{} \hat{Q}_i \doteq \hat{P}_R\, \hat{Q}_i\, \hat{P}_R^{-1} \tag{4.30}$$

只有这样才能和波函的变换式 (4.1)相匹配。

2)它的所有分量都是定义于自然空间的标量函数,故如式(2.36)所述:

$$\hat{Q}_i(\vec{X}) \xrightarrow[R]{} \hat{Q}_i(\vec{X})'=\hat{Q}_i(R^{-1}\vec{X}) \tag{4.31}$$

3)作为所有分量的集合,它是个张量、故

$$\hat{Q}_i \xrightarrow[R]{} \hat{Q}_i'=\sum_j \hat{Q}_j \Gamma^Q(R)_{ji} \tag{4.32}$$

类似于式 (4.8)到 (4.9)的证明,式 (4.32)说明它的分量作为基矢给出群 G 的一个张量表示 $\Gamma^Q(G)$。

算符在式 (4.31)和 (4.32)中的表现、都和波函一样,唯式(4.30)和式 (4.1)不同。我们进一步讨论一下这个差异。差异的实质在于,任何关于力学量算符的关系式都是假定它作用于任意波函数的。也即,算符后面有被作用的任意波函数 $\psi(\vec{X})$。因此,式 (4.30)右端的 $\hat{P}_R^{-1}$正是将 $\hat{P}_R\psi(\vec{X})$ 还原为 $\psi(\vec{X})$,从而 $\hat{P}_R\hat{Q}_i\hat{P}_R^{-1}$ 仅代表算符 $\hat{Q}_i$ 自身在群 G 元素 R 诱导变换后的形式;用绕 Z 轴无穷小旋转变换下的改变来看,按式 (3.91),就是:

$$\delta\psi=\psi'-\psi=(\hat{P}_R-1)\psi=(\exp[-i\delta\omega\hat{L}_z]-1)\psi\cong-i\delta\omega\hat{L}_z\psi \tag{4.33}$$

$$\begin{aligned}\delta\hat{Q}_i&=\hat{Q}_i'-\hat{Q}_i=\exp[-i\delta\omega\hat{L}_z]\hat{Q}_i\exp[i\delta\omega\hat{L}_z]-\hat{Q}_i\\&=(1-i\delta\omega\hat{L}_z)\hat{Q}_i(1+i\delta\omega\hat{L}_z)-\hat{Q}_i\\&=-i\delta\omega[\hat{L}_z\hat{Q}_i-\hat{Q}_i\hat{L}_z]=-i\delta\omega[\hat{L}_z,\hat{Q}_i]\end{aligned} \tag{4.34}$$

比较式(4.33)和式(4.34)可见:$[\hat{L}_z,\hat{Q}_i]$表示$\hat{L}_z$对 $\hat{Q}_i$ 自身的作用,正如$\hat{L}_z\psi$表示$\hat{L}_z$对ψ的作用一样、它们都是正比于自身在绕Z轴的无穷小旋转变换中的改变量。这加深了我们对算符对易关系$[L_z,Q_i]$

的理解，同时也理解了式 (3.81)为什么看成是算符本征矢 $E_{\pm 1}$ 的定义式。

算符和波函在变换中的差异既如上述，只要记住这个差异，就并不排斥同一个张量函数在不同场合有时作为波函，有时作算符处理。例如矢量函数$\vec{r}$ $(\vec{X})$在球基系 (见下节)中的一个分量—— 标量函数

$$r_{-1}(\vec{X})=\frac{1}{\sqrt{2}}[X(\vec{X})-iY(\vec{X})]=\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,r\,Y_1^{-1}(\theta,\varphi) \quad (4.35)$$

既是坐标算符$\vec{r}$ $(\vec{X})$的一个分量，又正比于 p 电子的一个 m=－1 的波函数$|1,-1\rangle=P_{-1}(\vec{X})$[见式 (2.33)]:

$$r_{-1}(\vec{X})=\frac{1}{\sqrt{2}}[P_x(\vec{X})-iP_Y(\vec{X})]\cdot\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\;\frac{r}{R_{n1}(r)}$$

$$=\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\;\frac{r}{R_{n1}(r)}\;P_{-1}(\vec{X}) \quad (4.36)$$

现讨论其在上述变换下的变换:

作为波函，它是$\hat{L}_z$的本征函数 $\hat{L}_z r_{-1}=(-1)r_{-1}$

故 $\exp[-i\delta\omega L_z]\,r_{-1}(\vec{X})=\exp[i\delta\omega]\cdot r_{-1}$

作为算符，有对易关系$[\hat{L}_z,\hat{r}_{-1}]=\frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{L}_z,\hat{X}-i\hat{Y}]=(-1)\hat{r}_{-1}$

故 $\exp[-i\delta\omega\hat{L}_z]\,r_{-1}\exp[i\delta\omega\hat{L}_z]=r_{-1}\exp[-i\delta\omega(-1+\hat{L}_z)]$

$$\cdot\exp[i\delta\omega\hat{L}_z]=\exp[i\delta\omega]\cdot r_{-1}$$

结果是一样的。

同理 $r_1(\vec{X})=-\frac{1}{\sqrt{2}}[X(\vec{X})+iY(\vec{X})]$

$$=\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,r\,Y_1^1(\theta\varphi)=\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\;\frac{r}{R_{n1}(r)}\;P_1(\vec{X})$$

$$r_0(\vec{X})=Z(\vec{X})=\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,r\,Y_1^0(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,\frac{r}{R_{n1}(r)}\,P_0(\vec{X}) \tag{4.37}$$

也可这样处理。

顺便指出，通过比较式 (4.1)和(4.33)，式 (4.30)和式 (4.34)，可以看清第三章第四节所述李群的表示和李代数的关系，也可以明白一般量子力学教程中，对球对称场中的问题只用了角动量及其本征函数、角动量对易关系，而能迴避群 $SO(3)$ 或群 $SU(2)$ 的原因。但对于分子或晶体中的量子态，由于哈密顿对称群 G 不是连续的么正变换群，没有对应的微量厄米算符(例如轨道角动量)可用，因而必须使用分子点群或空间群的不可约表示来标志划分定态。同时，例如参见第五章，除群 $SO(3)$ 或 $SU(2)$ 以外的连续群及其代数的应用，对于微观量子态的描述和研究也是很有用处的。

二、矩阵元 $<fn|\hat{Q}_\mu|im>$ 选择定则

1. $\hat{Q}_\mu|im>$ 是直乘表示 $\Gamma^Q\times\Gamma^i$ 的基

设 $\psi^i_m=|im>$ $(m=1,2,\cdots n_i)$ 和 $\psi^f_n=|fn>$ $(n=1,2,\cdots n_f)$分别是哈密顿对称群G不可约表示$\Gamma^i(G)$和$\Gamma^f(G)$的基，$\hat{Q}_\mu$ $(\mu=1,2,\cdots n_Q)$是式 (4.32)中表示 $\Gamma^Q(G)$的基，则在变换 R 诱导下，参考式 (2.71)有:

$$\begin{aligned}\hat{Q}_\mu\psi^i_m\xrightarrow{R}&[\hat{P}_R\hat{Q}_\mu\hat{P}_R^{-1}][\hat{P}_R\psi^i_m]\\&=\sum_{\nu n}\hat{Q}_\nu\Gamma^Q(R)_{\nu\mu}\psi^i_n\Gamma^i(R)_{nm}\\&=\sum_{\nu n}[\hat{Q}_\nu\psi^i_n][\Gamma^Q(R)_{\nu\mu}\Gamma^i(R)_{nm}]\\&=\sum_{\nu n}[\hat{Q}_\nu\psi^i_n][\Gamma^Q(R)\times\Gamma^i(R)]_{\nu n,\mu m}\end{aligned} \tag{4.38}$$

故 $\hat{Q}_\mu\psi^i_m=\hat{Q}_\mu|im>$ 是直乘表示 $\Gamma^Q(G)\times\Gamma^i(G)$的基。它可约化为若干不可约表示的直和，然后逐个和末态$|fn>$求内积，利用

第二章第六节的式 (2.84)就可得到矩阵元选择定则。兹就哈密顿 $\hat{H}$ 和一般 $\hat{Q}$ 分述如下。

2. 哈密顿算符$\hat{H}$ 的矩阵元的选择定则

$$<\eta_f fn|\hat{H}|\eta_i im> \sim \delta_{fi}\delta_{nm}<\eta_f f \quad \hat{H} \quad \eta_i i> \tag{4.39}$$

这和 $<fn|im>$ 的选择定则一样,见式 (2.84)。原因是,H 满足式 (4.3),是群 G 的恒等表示 Γ_1 (G) 的基。因 $\Gamma_1 \times \Gamma^i = \Gamma^i$,故 $\hat{H}|im>$和 $|im>$ 所属表示一样。式 (4.39)中,为完全确定状态而引入了其它量子数 η [在式 (2.84)中也可这样做],这些量子数参与决定约化元的值,对上式及式 (2.84)中所表明的选择律没有影响。

< 应用 >: 根据式 (4.39),在能谱计算中,属不同种类不可约表示的能级可分别处理,而且,如果所研究的那种不可约表示 Γ^λ 是 $n_\lambda>1$ 度简并的,可以只求出某一个 (例如第一个)基矢 $|\Gamma^\lambda 1>$。设在所讨论的一组波函中,包含有a_λ个这种Γ^λ表示的基,即共有 a_λ个不同的η_λ,则只需用投影算符法求出a_λ个$|\eta_\lambda\Gamma^\lambda 1>$,算出$a_\lambda^2$个矩阵元$<\eta_\lambda\Gamma^\lambda 1|\hat{H}|\eta_\lambda\Gamma^\lambda 1>$,构成$a_\lambda \times a_\lambda$维矩阵。由式(4.39),这个矩阵的非对角元($\eta_\lambda \neq \eta_\lambda$)一般也是不为零的。对角化这个矩阵所得到的 a_λ 个本征值即为所求得的a_λ个属于Γ^λ不可约表示的能级。这样,根据式(4.39)和利用投影算符方法,可使要对角化的能量矩阵的维度大大降低,从而简化计算、或扩大所讨论的波函集合而提高计算精度。

易见,在对角化上述属 Γ^λ 的 $a_\lambda \times a_\lambda$ 维能量矩阵时,解出的每个本征值对应的波函数都是 a_λ 个 $|\eta_\lambda\Gamma^\lambda 1>$ 的混合。各个能量本征值互不相同的波函有不同的混合系数,通常以所含作为主要成分的第 p 个 η_λ 值 $\eta_\lambda^{(p)}$ 作为标志,即能级记为 E ([$\eta_\lambda^{(p)}$] Γ^λ),相应波函记为$|[\eta_\lambda^{(p)}]\Gamma^\lambda 1>$ 等,$p=1,2,\cdots a_\lambda$。为了简单,有时在能级图中,能级上只标以 $\eta_\lambda^{(p)}\Gamma^\lambda$,其含意是$[\eta_\lambda^{(p)}]\Gamma^\lambda$。要注意,即使是$[\eta_\lambda^{(p)}]\Gamma^\lambda$的标志方法,有时也不清楚,甚至引起误解。首先,对混合严重的

能级,“主要成分”的概念已不明确,这易理解;其次,在某些能量曲线上[例如前节所述的以作用能参数比为横轴的能谱曲线上,或以动量 $\vec{k}$ 为横坐标的色散曲线上],这种主要成分[$\eta_\lambda^{(p)}$] 会在同一条曲线上发生转变。这是因为,对应同种类型不可约表示波函的混合,所解出的(同种类型的)各能量曲线是不交叉而互斥的。例如 $(np)^2$ 组态中有两个 $J=2$ 的谱项 $^1D_2$ 和 $^3P_2$,亦即,在式(4.25)的约化 $(l_1=l_2=1)$ 中出现 $D^2(0,2)$ 和 $D^2(1,1)$ 的 $D^J(S,L)$ 各1次。这时 D^2 不可约表示出现次数 $a_\lambda=2$,在自旋—轨道耦合能作用下它们会混合而给出两个实际存在的 $J=2$ 的谱项。未混合的能量曲线 $E(^1D_2)$ 和 $E(^3P_2)$ 是图4.2中两条互相交叉的虚直线,混合后是两条互相排斥的实曲线,其各段主要成分标志如图。但是,习惯上一条曲线不用两个标志,只用一个或仅在极限处加标志。对此要加以注意,不要误解。

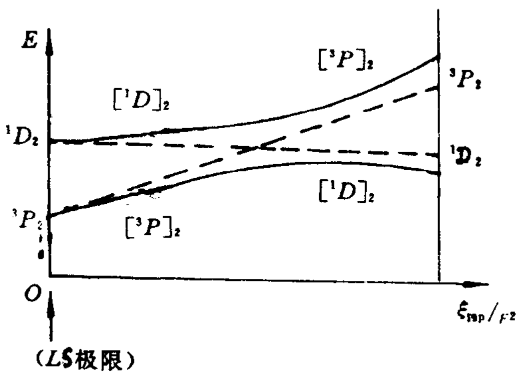


图4.2 $(nP)^2$ 的两个 $J=2$ 谱项的曲线

(横坐标是自旋一轨道耦合参数 ξ_{nP} 和库仑作用参数 F^2 之比,详见下章)

3. 一般矩阵元 $\langle fn|Q_\mu|im\rangle$ 的选择定则

此矩阵元对应直乘约化

$$\Gamma^{f*}\times[\Gamma^{Q}\times\Gamma^{i}] \text{ 或 } [\Gamma^{f}\times\Gamma^{Q*}]^{*}\times\Gamma^{i} \text{ 或} [\Gamma^{f}\times\Gamma^{i*}]^{*}\times\Gamma^{Q} \quad (4.40)$$

故可先将方括号[ ]内直乘表示约化后，再逐项利用式 (2.84)求出选择定则。

按式 (2.88)，显然，仅当上述三个不可约表示的直乘约化中含有恒等不可约表示 Γ_1 时，矩阵元才不为零。即使这三个表示中有 (或全都是)群 G 的可约表示，这个结论也正确。

< 例 >：(类氢原子中的)电偶极跃迁矩阵元 $\langle f|e\vec{r}|i\rangle$ 的选择律。我们先就类氢原子讨论，然后推广到多电子原子。

电偶极矩算符是矢量，和自旋无关，宇称为奇。所以，讨论它的矩阵元时，为了方便，常将波函写为群 $SO(3)^*$ 的直乘表示 $D^{1/2}\times D^{l}$ 的基 $|lm_l sm_s\rangle$，以便于给出基本的角动量选择定则，而把宇称选择定则放在群 $O(3)$ 的子群 $C_i=(\hat{E}\,\hat{i})$ 中进行讨论。这和在群 $O(3)$ 中同时讨论角动量和宇称的选择定则是同样的。

(1) 角动选择定则

偶极算符 $\hat{\vec{r}}\,(\vec{X})$ 可按式 (4.35) — (4.37) 用它的分量 $\hat{r}_\mu$ ($\mu=1,0,-1$)来表示。它是群 $SO(3)$ 的不可约表示 D^1 的基，称为一阶球张量 (详见下节)，因而矩阵元 $\langle l_f m_{lf} s_f m_{sf}|\hat{r}_\mu|l_i m_{li} s_i m_{si}\rangle$ 对应于直乘约化：

$$
\begin{aligned}
&[D^{l_f}\times D^{1/2}]^*\times D^1\times [D^{l_i}\times D^{1/2}]\\
\simeq\ &[D^{l_f *}\times D^1\times D^{l_i}]\times[D^{1/2 *}\times D^{1/2}]
\end{aligned}
$$

式中符号 $\simeq$ 表示等价。由前述原则，选择定则为

$$
\begin{cases}
l_f=l_i+1,\ l_i,\ |l_i-1| & (l_i=0\ \text{时},\ l_f\ \text{不能等于}\ l_i)\\
m_{lf}=m_{li}+\mu
\end{cases}
\tag{4.41}
$$

及

$$
\begin{cases}
s_f=s_i=1/2\\
m_{sf}=m_{si}
\end{cases}
\tag{4.42}
$$

注意，式 (4.41)中 $\mu=\pm1$ 对应园偏振，$\mu=0$ 对应线偏振。

有了这个基本的角动量选择定则，如果波函是计入旋轨偶合后的定态，即直乘表示 $D^{1/2}\times D^{l}$ 约化后的基矢 $|sljm\rangle$，则选择定

则易导出为:

$$
\begin{cases}
s_f = s_i \\
l_f = l_i + 1\ ,\ l_i\ ,\ |\ l_i - 1\ | \quad (l_i = 0\ \text{时},\ l_f\ \text{不能等于}\ l_i) \\
j_f = j_i + 1\ ,\ j_i\ ,\ |\ j_i - 1\ | \\
m_f = m_i + \mu
\end{cases}
\tag{4.43}
$$

这时 m_l 和 m_s 不是好量子数,它们的和 $m = m_s + m_l$ 才是好量子数。在式 (4.43)的选择律 $\Delta m = m_f - m_i = \mu$ 中,实际上只有 $\Delta m_s = 0$ 而 $\Delta m_l = \mu$ 的项才对矩阵元有贡献,而例如 $\Delta m_s = 1$ 及 $\Delta m_l = -1 + \mu$ 的项是没有贡献的。

不计自旋一轨道耦合时的选择律式 (4.42)对于 n 电子原子的电偶跃迁仍然成立,这时要将 $\vec{s}$ 换成多电子的自旋之和 $\vec{S}$:

$$
\vec{S} = \sum_{k=1}^{n} \vec{s}_k \tag{4.44}
$$

这称为电偶跃迁的自旋禁戒律。

同样,式 (4.41)对 n 电子原子亦成立,同时要将 l 换成 n 电子系轨道角动量之和 L:

$$
\vec{L} = \sum_{k=1}^{n} \vec{l}_k \tag{4.45}
$$

因为这时原子的偶极矩 $\sum_k e\vec{r}_k$ 仍是一阶球张量。

(2)宇称选择定则

子群 C_i 有如表 2.2 所示的表示特征标表,其中 $s = \hat{i}$。算符 $\vec{r}$ 的任何一个分量 r_μ $(\mu = 1, 0, -1)$都属于 Γ_u 表示的基。故只允许 Γ_g 至 Γ_u 跃迁。

回到群 O (3)的表示中,即只允许 $D_g^l \longleftrightarrow D_u^{l'}$ 跃迁。按照式 (4.19)后面的讨论,表示 D^l 的基的宇称为$(-1)^l$,故 l 和 l' 的奇偶性必须不同。于是,式 (4.41)或式 (4.43)中 $l_f = l_i$ 的情形实际是不允许的。

这个宇称选择律有着广泛的重要影响。对于多电子系统 (例

如 l^N 组态系统)，定态可用总角动量 $\vec{S}$ 和 $\vec{L}$ 的量子数表征为 $|l^N\eta SM_sLM_L>$。由于它是许多项的线性组合，各项均为N个 $|sm_slm_l>$ 的乘积，其宇称本征值为 $(-1)^{\sum_i l_i}$ 而不是 $(-1)^L$。这时系统的偶极矩 $e\sum_{k=1}^{N}\vec{r}_k$ 仍是奇宇称的，所以允许的电偶极跃迁只能发生在 $\sum_{k=1}^{N}l_k$ 的奇偶性不同的组态之间，不论其具体的 L 值如何。特别是，l^N 组态内的电偶跃迁是宇称禁戒的。

第五节　不可约球张量及魏格纳－艾卡定理

魏格纳－艾卡定理对于矩阵元的计算或性质的定性描述都很重要。在不同的对称群中都有类似的定理，并都和算符作为该群的不可约张量表示的基这种性质有关。全旋转对称群中的这个定理是最重要的例子，为了更好地理解它，也为了下章中的需要，我们在本节同时引入不可约球张量的概念。

一、 不可约球张量的定义

不可约球张量可以是波函，也可以是力学量算符；可以从转动变换性定义，也可以等价地从角动量算符对它的作用式定义。

1. j 级不可约球张量波函

定义 (A)：在空间转动下按群 $SO(3)^*$ 的不可约表示 D^j 变换的 $(2j+1)$个波函 $|jm>$：

$$|jm>'=U|jm>=\sum_{m'}|jm'>D^j_{m'm}=\sum_{m'}|jm'><jm'|U|jm> \tag{4.46}$$

定义 (B)：在角动量算符 J_μ $(\mu=1,0,-1)$

$$
\begin{aligned}
J_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\ (J_X + iJ_Y) = -\frac{1}{\sqrt{2}}\ J_+ \\
J_0 &= J_z = H_1 \\
J_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\ (J_X - iJ_Y) = \frac{1}{\sqrt{2}}\ J_-
\end{aligned}
\tag{4.47}
$$

作用下,按下式变换的 $(2j+1)$个波函:

$$
J_\mu \mid jm> = \sqrt{j\ (j+1)} < jm1\mu \mid jm+\mu > \mid jm+\mu> \tag{4.48}
$$

我们看出,按定义 (A),这就是 J^2量子数为j 的 $(2j+1)$个角动量本征函数。正如式 (3.93)一(3.96)所述;按定义 (B)及式 (3.111),这 $(2j+1)$个$\mid jm>$ 满足:

$$
\begin{aligned}
J_\pm \mid jm> &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m+1)} \mid j,m \pm 1> \\
J_Z \mid jm> &= m \mid jm>
\end{aligned}
\tag{4.49}
$$

而这正是角动量本征函数通常满足的式子,见[3] 的 P498-P499 中式 (23)及 (25″),只不过写成式 (4.48)更容易看出 J_μ 本身的特殊性质:—— 它作用在J^2 和 J_Z的共同本征函数$\mid jm>$ 上表现为一阶球张量和 $\mid jm>$ 的直乘,但约化后只含 j 级球张量,没有$(j\pm1)$阶的球张量。由上述可见,定义 (A)和(B)是等价的。

2. j级不可约球张量算符

定义 (A): 在空间转动下按下式变换的 $(2j+1)$个分量算符$T_m^{(j)}$的集合:

$$
T_m^{(j)'} = UT_m^{(j)}\ U^{-1} = \sum_{m'} T_{m'}^{(j)} D_{m'm}^{j} = \sum_{m'} T_{m'}^{(j)} < jm' \mid U \mid jm> \tag{4.50}
$$

定义 (B): 和角动量算符 J_μ $(\mu=1,0,-1)$的对易关系如下式的 $(2j+1)$个 $T_m^{(j)}$集合:

$$
[J_\mu, T_m^{(j)}] = \sqrt{j\ (j+1)} < jm1\mu \mid j1jm+\mu > T_{m+\mu}^{(j)} \tag{4.51}
$$

按照前节一中的讨论，我们不难看出这里定义的 j 级不可约球张量算符 $T_m^{(j)}$ 和波函 $|jm\rangle$ 在转动下有相同的变换性（特别是，由 $(2j+1)$ 个 $T_m^{(j)}$ 形成的空间对旋转是不变的，也是不可约的），而所谓球张量正是按这种变换性定义的。同时也看出，按角动量作用下的行为而引入的定义（B）和定义（A）是等价的。

就算符来说，j 为整数，故称张量。j 为半整数时的波函 $|jm\rangle$ 应称为旋量波函。

现在，不难根据式 (4.35)－(4.37) 看出 r_μ $(\mu=1,0,-1)$ 满足式 (4.50) 和 (4.51)，是一阶球张量。

二、魏格纳－艾卡定理

1. 定理

$$\langle\eta_f j_f m_f|T_M^{(J)}|\eta_i j_i m_i\rangle=[j_f]^{-1/2}\langle j_i m_i JM|j_i J j_f m_f\rangle\langle\eta_f j_f\|T^{(J)}\|\eta_i j_i\rangle$$

$$=(-1)^{j_f-m_f}\begin{pmatrix} j_f & J & j_i \\ -m_f & M & m_i\end{pmatrix}\langle\eta_f j_f\|T^{(J)}\|\eta_i j_i\rangle \tag{4.52}$$

式中的初态、末态和算符 $T_m^{(J)}$ 分别为群 $SO(3)^*$ 的 j_i，j_f 和 J 级球张（旋）量；η_f 和 η_i 为完全指定态所需要的其它量子数；$\langle\eta_f j_f\|T^{(J)}\|\eta_i j_i\rangle$ 是和投影量子数无关的约化元，可称为物理因子，其余因子可称为几何因子。3j 符号定义见式 (3.114)。

1) ＜证明＞：

$$\langle\eta_f j_f m_f|T_M^{(J)}|\eta_i j_i m_i\rangle=\langle\eta_f j_f m_f|U^{-1}(UT_m^{(J)}U^{-1})U|\eta_i j_i m_i\rangle$$

$$=\sum_{m_f'M'm_i'}D^{j_f *}_{m_f' m_f}D^{J}_{M'M}D^{j_i}_{m_i' m_i}\langle\eta_f j_f m_f'|T^{(J)}_{M'}|\eta_i j_i m_i'\rangle$$

$$=\sum_{m_f'M'm_i'j_f'}D^{j_f *}_{m_f' m_f}D^{j_f'}_{m_i'+M',m_i+M}\langle j_i m_i' JM'|j_i J j_f' m_i'+M'\rangle$$

$$\cdot\langle j_i m_i JM|j_i J j_f' m_i+M\rangle\langle\eta_f j_f m_f'|T^{(J)}_{M'}|\eta_i j_i m_i'\rangle \tag{4.53}$$

上式中用了式 (3.113) 以及

$$\langle\eta_f j_f m_f|U^{-1}=\langle\eta_f j_f m_f|U^{+}$$

$$=[U\mid \eta_f j_f m_f>]^+ = [\sum_{m'_f} \mid \eta_f j_f m'_f> D^{j_f}_{m'_f m_f}]^+$$

$$=\sum_{m'_f} < \eta_f j_f m'_f \mid D^{j_f *}_{m'_f m_f}$$

因为$D^{j_f}_{m'_f m_f}$是个矩阵元而不是矩阵,所以厄米共轭只是复共轭。

在式 (4.53)两边乘以 $drd\alpha\sin\beta d\beta$ 并对α, β, r 积分,利用式(3.97),得到:

$$<\eta_f j_f m_f|T^{(J)}_M \mid \eta_i j_i m_i> = [j_f]^{-1}\delta_{m_f\ m_i+M} <j_i m_i JM \mid j_i J j_f m_i+M>$$

$$\cdot \sum_{M' m'_i} <j_i m_i' JM \mid j_i J j_f m_i'+M'> <\eta_f j_f m_i'+M' \mid T^{(J)}_{M'} \mid \eta_i j_i m_i'>$$

因为上式中求和部分和 m_i ,M, m_f 无关,于是可引入

$$<\eta_f j_f \| T^{(J)} \| \eta_i j_i> = [j_f]^{-1/2} \sum_{m_i' M'} <j_i m_i' JM \mid j_i J j_f m_i'+M'>$$

$$<\eta_f j_f m_i'+M' \mid T^{(J)}_{M'} \mid \eta_i j_i m_i'> \tag{4.54}$$

而使式(4.52)得证,因为$\delta_{m_f\ ,\ m_i+M}$可以吸收到$C-G$系数$<j_i m_i JM|j_i J j_f m_f>$之中。

2) < 两种因子 >:式 (4.52)中的因子 $<\eta_f j_f \| T^{(J)} \| \eta_i j_i>$ 称为约化元,和投影量子数无关,它不仅包括三角形关系 $\Delta\ (j_f J j_i)$,还和η_f ,η_i及T 的性质有关,因而称为物理因子;式(4.52)中其余因子称为几何因子,反映了矩阵元对投影量子数、亦即对所涉初末态和算符的空间取向的依赖。它包含了由$\Delta\ (j_f J j_i)$和$\delta_{m_f\ m_i+M}$决定的一部分选择律,前节所述的角动量选择律就包含在$C-G$系数中。

2. 定理的应用和某些约化元

当需要一组多个矩阵元时,定理 (4.52)可用来简化计算。亦即,首先选择一个最容易计算的矩阵元,将它算出来;代入式(4.52)从而得到约化元;再查 $C-G$ 系数或 $3j$ 符号表,就可用该式算出其它矩阵元。例如:

1) 前节所述宇称禁戒导致矩阵元

$$< sm_s\, l\, m_l |\, r_0 \,| sm_s\, l\, m_l >$$
$$= [l]^{-1/2} < l m_l\, 10\, | l\, 1\, l m_l > < l \| r \| l > = 0 \qquad (4.55)$$

就是说约化元 $< l \| r \| l > = 0$ (4.56)

这是因为式 (4.55)中的 $C — G$ 系数并不为零。所以,约化元有时也包含独立的选择律。

2)假设要算 J_p ($p=1, 2, 3$ 即 X、Y、Z)的矩阵元 $< j_f m_f | J_p | j_i\, m_i >$。可先选 $J_3 = J_z = J_0$ 的矩阵元来算,因为 $| j_i\, m_i >$ 是其本征态:

$$< \eta_f j_f m_f |\, J_z \,| \eta_i j_i\, m_i > = m_i < \eta_f j_f m_f | \eta_i j_i\, m_i >$$
$$= m_i\, \delta_{j_f j_i}\, \delta_{m_f m_i}\, \delta_{\eta_f \eta_i}$$

又由式 (3.111) $< j_i m_i\, 10 \,|\, j_i\, 1\, j_i\, m_i > = m_i \,/\, \sqrt{j_i\ (j_i+1)}$

故 $< \eta_f j_f \| J \| \eta_i j_i > = [j_i\ (j_i+1)\,(2j_i+1)]^{1/2}\, \delta_{j_f j_i}\, \delta_{\eta_f \eta_i}$ (4.57)

然后,可用它去算其它矩阵元(当然,本例由于 J 是熟知的角动量,也可直接去算 $J_{\pm}$ 的矩阵元而不算出约化元)。

式 (4.57)中的因子 $\delta_{j_f j_i}$,如在式 (4.48)的讨论中所提到的,说明 J 作为一级张量的特殊性。这一点在磁偶极跃迁中引入了特殊的选择律。例如单电子磁偶跃迁几率涉及下述矩阵元:

$$< s_f\, m_{sf}\, l_f\, m_{lf} |\, \beta\ (l + 2s)_q \,| s_i\, m_{si}\, l_i\, m_{li} >$$

式中 β 为玻尔磁子。将式 (4.57)中的 J 分别用 l 和 s 代换,得到的约化元包括选择律 $\delta_{s_f s_i}\, \delta_{l_f l_i}$ 即 $\Delta s = \Delta l = 0$。对于多电子原子(电子数较多要求多次耦合,加上旋轨耦合,再加上泡里原理限制,计算约化元并非易事。下章讲的拉卡代数和不可约张量方法即为此提供了一套系统的办法并已形成可查用的表格),可证,也有约化元选择律 $\Delta S = \Delta L = 0$。

3)拉卡定义了如下作用于单电子态的 k 级单位球张量 $u_q^{(k)}$,其约化元

$$< l \| u^{(k)} \| l' > = \delta_{ll'} \qquad (4.58)$$

B.R.Judd[8] 仿此引入 $v_q^{(k)}$:

$$\langle nl \| v^{(k)} \| n'l' \rangle = [k]^{1/2}\delta(n,n')\delta(l,l') \tag{4.59}$$

它满足

$$\langle n'l'm' | v_q^{(k)} | nlm \rangle = [k]^{1/2}(-1)^{l'-m'}\begin{pmatrix} l' & k & l \\ -m' & q & m \end{pmatrix}\delta(n,n')\delta(l,l') \tag{4.60}$$

亦即 $$v_q^{(k)}|nlm\rangle = \sum_{m'}[k]^{1/2}(-1)^{l-m'}\begin{pmatrix} l & k & l \\ -m' & q & m \end{pmatrix}|nlm'\rangle \tag{4.61}$$

将式 (4.59)和式 (4.57)相比,可知 $k=1$ 的一级单位球张量就正比于群 SO (3) 的生成元 (即轨角动量)$\hat{l}$:

$$v_q^{(1)} = [3/l(l+1)(2l+1)]^{1/2}\,\hat{l}_q \quad (q=1,0,-1) \tag{4.62}$$

其中的比例系数和所作用的单电子态的轨道角动量量子数 l 有关。这些 k ($0\leqslant k\leqslant 2l$)级球张量的用途是:作为生成元生成比 SO (3)更大的群,以便用这些群的不可约表示作为附加量子数 η 来帮助指定多电子原子的状态,并简化相应矩阵元的计算。这些将在下章讲到。

4)利用球谐函数 Y_l^m 的耦合关系,可以算出矩阵元 $\langle l_f m_f | Y_l^m | l_i m_i \rangle$,从而算出约化元

$$\begin{aligned}\langle l_f \| C^{(l)} \| l_i \rangle &= [l_i]^{1/2}\langle l_i 0 l 0 | l_i l l_f 0\rangle \\ &= (-1)^{l_f}([l_f][l_i])^{1/2}\begin{pmatrix} l_f & l & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\end{aligned} \tag{4.63}$$

$$式中\ C_m^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\,Y_l^m \tag{4.64}$$

是拉卡引入的C函数,使用很广泛。例如式 (4.35)—(4.37)中的 $r_\mu(X)$现可写为

$$r_\mu = rC_\mu^{(1)} \quad (\mu=1,0,-1) \tag{4.65}$$

注意式 (4.63)中的 $3j$ 符号仅当 (l_f+l+l_i)为偶时才不为零。它反映宇称选择律。例如电偶跃迁涉及的 $l=1$ [见式(4.35)],

故 $l_i=l_f$ 的电偶跃迁被宇称禁戒。

5）在有些场合，只需要知道矩阵元的相对比值。例如，光的电偶极跃迁中，要知道圆偏振和线偏振光跃迁的相对强度比，这时只要求比值 $|r_{\pm1}/r_0|^2$。由魏－艾定理看出，这只要求出相应 $C-G$ 系数的比值再平方即可，约化元在相比中消去了。

三、合成体系的球张量及其乘积:

设体系由分体系 1 和 2 合成，例如由两个粒子（系）合成，或由内部自由度的运动（自旋）体系和质心运动（轨道）体系合成。并设 $T_q^{(k)}$ 和 $R_{q'}^{(k')}$ 是分属体系 1 和 2 的球张量，即 $T^{(k)}$ 和分体系 1 的角动量 J_1、$R^{(k')}$ 和分体系 2 的角动量 J_2 满足式（4.51）那样的对易关系。则:

1）由于 $T_q^{(k)}$ 和 J_2 对易、$R_{q'}^{(k')}$ 和 J_1 对易，故 $T_q^{(k)}$ 和 $R_{q'}^{(k')}$ 均和 $J=J_1+J_2$ 满足式（4.51）那样的关系。亦即只作用于分体系 1（或2）的球张量算符 $T_q^{(k)}$（或 $R_{q'}^{(k')}$）仍是合成体系（1+2）的 k（或k'）级球张量。从转动变换观点不难理解这一点，因为合体系转动变换时，分体系也作转动变换。

可证，分体系 1 的算符 $T^{(k)}$ 在体系（1+2）的量子态间的约化矩阵元可据下式化为 $T^{(k)}$ 在体系 1 的态间的约化元

$$
\begin{aligned}
&\langle\alpha\, j_1 j_2 j \,\|\, T^{(k)} \,\|\, \alpha' j_1' j_2' j'\rangle \\
&=\delta_{j_2 j_2'}(-1)^{j_1+j_2+j'+k}([j][j'])^{1/2}\begin{Bmatrix} j & k & j' \\ j_1' & j_2 & j_1 \end{Bmatrix}\langle\alpha\, j_1\| T^{(k)}\|\alpha' j_1'\rangle
\end{aligned}
\tag{4.66}
$$

同样，分体系 2 的算符 $R^{(k')}$ 的约化元

$$
\begin{aligned}
&\langle\alpha\, j_1 j_2 j\,\| R^{(k')}\|\,\alpha' j_1' j_2' j'\rangle \\
&=\delta_{j_1 j_1'}(-1)^{j_1'+j_2'+j+k'}([j][j'])^{1/2}\begin{Bmatrix} j & k' & j' \\ j_2' & j_1 & j_2 \end{Bmatrix}\langle\alpha j_2\| R^{(k')}\|\alpha' j_2'\rangle
\end{aligned}
\tag{4.67}
$$

注意此式 的相因子等和前式不同，这是由于态函数中的耦合次

序是 $|j_1 j_2 j>$ 而不是 $|j_2 j_1 j>$，所以据式 (3.1 18)二者相因子应不同。式中 α 是完全确定状态所需的附加量子数。

在第五章中有应用这些公式的例子 [式 (5.117)及式(5.128)]。

2)可按下式定义$T^{(k)}$和 $R^{(k')}$的混合张量乘积:

$$X_Q^{(K)}=[T^{(k)}R^{(k')}]_Q^{(K)}$$
$$=\sum_{qq'} T_q^{(k)} R_{q'}^{(k')}<kqk'q'|KQ> \tag{4.68}$$

不难证明: $X_Q^{(K)}$和 $J=J_1+J_2$ 之间也满足式 (4.51)那样的对易关系，故 $X_Q^{(K)}$对于合体系 (1+2)是 k 级球张量。这不难理解，因为$T^{(k)}$和 $R^{(k')}$分别是k 和 k'级球张量，即群 R_3 的不可约表示 D^k 和$D^{k'}$的算符基，故 $X_Q^{(K)}$是直乘表示 $D^k\times D^{k'}$约化出的不可约表示D^K的算符基。但注意$X_Q^{(K)}$对于分体系 1 或 2 并不是球张量。

特别是，$K=0$ 的混合张量乘积正比于标积 $T^{(k)}\cdot R^{(k)}$

$$X_0^{(0)}=(-1)^k[k]^{1/2}\sum_q (-1)^q T_q^{(k)} R_{-q}^{(k)}$$
$$=(-1)^k\ [k]^{1/2}\ T^{(k)}\cdot R^{(k)} \tag{4.69}$$

其中 $$T^{(k)}\cdot R^{(k)}=\sum_q\ (-1)^q\ T_q^{(k)} R_{-q}^{(k)} \tag{4.70}$$

是球张量标积的定义。例如，式 (4.35)—(4.37)中定义的一级球张量$r^{(1)}$和$r^{(1)'}$的标积

$$r^{(1)}\cdot r^{(1)'}=-r_1 r_{-1}'+r_0 r_0'-r_{-1} r_1'$$
$$=XX'+YY'+ZZ' \tag{4.71}$$

和笛卡尔坐标系中矢量标积的定义一致。

可证标积的矩阵元的计算可化为分体系约化元的计算

$$<\alpha j_1 j_2 jm|\ T^{(k)}\cdot R^{(k)}|\alpha' j_1' j_2' j' m'>$$
$$=\delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j_1'+j_2+j}\begin{Bmatrix} j_1' & j_2' & j \\ j_2 & j_1 & k\end{Bmatrix}\sum_{\alpha''}<\alpha j_1\|T^{(k)}\|\alpha'' j_1'><\alpha'' j_2\|R^{(k)}\|\alpha' j_2'> \tag{4.72}$$

式中包括对附加量子数 α'' 的求和。例子也可在第五章找到，如式(5.109)。

顺便指出，当体系 1 和 2 重合时，也可利用式 (4.68)定义体系的张量算符乘积。

第六节　时间反演不变所引入的附加简并

许多系统还具有时间反演不变性，这种不变性对于属于哈密顿对称群某些种不可约表示的能级引入新的附加简并。本节首先定义时间反演算符，然后讨论附加简并问题。

一、时间反演算符和克拉默斯 (Kramers)简并

1. 牛顿方程

$$\vec{f} = -\vec{\nabla} V(\vec{X}) = m\frac{d^2\vec{X}}{dt^2} = m\frac{d^2\vec{X}}{d(-t)^2}$$

表明：稳定的保守力场中的系统，其运动具有时间反演不变性。例如，图4.3 中所示的上抛和下抛运动就是满足同一运动方程的、两个互为时间反演的解：上抛运动的录像倒过来放，就是下抛运动。这两个运动以相反的时序描绘出相同的轨迹，在轨道每一点上速度反号，加速度相等，所受的力相等。这就是经典力学中的时间反演不变性

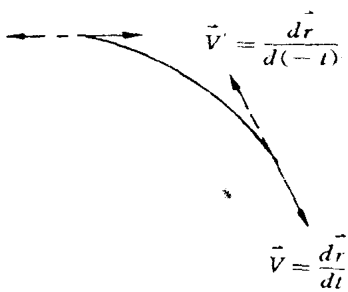


图 4.3　互为时间反演的下抛和上抛

2. 薛丁格方程

$$i\hbar\ \frac{\partial\psi\ (t)}{\partial t}\ = H\psi\ (t) \qquad (4.73)$$

当 H 不含时间 t 时,特解是定态

$$\psi\ (t) = \varphi \exp\ [-i\ Et/\hbar] \qquad (4.74)$$

其中 φ 满足

$$H\varphi = E\varphi \qquad (4.75)$$

1) 无自旋系统

定义时间反演算符 $\hat{T}$ 使对任意波函数 χ 满足

$$\hat{T}\chi\ (\vec{X},t) = \ \chi(\vec{X},\quad t) \qquad (4.76)$$

算符 $\hat{T}$ 是反线性的

$$\hat{T}\ (a\chi_1 + b\chi_2\ ) = a^*\hat{T}\chi_1\ + b^*\hat{T}\chi_2$$

同时是反么正的

$$<\chi_1 | \chi_2> = <\hat{T}\chi_2 | \hat{T}\chi_1>$$

且满足 $\qquad \hat{T}^2 = 1 \qquad (4.77)$

于是,坐标 $\vec{r}$,动量 $\vec{p}$,角动量 $\vec{l}$ 算符的时间反演是

$$\hat{T}\vec{r}\hat{T}^{-1} = \vec{r} \qquad (4.78)$$

$$\hat{T}\vec{p}\hat{T}^{-1} = \hat{T}\ (-i\hbar\ \vec{\nabla})\hat{T}^{-1}\ = -\vec{p} \qquad (4.79)$$

$$\hat{T}\vec{l}\ \hat{T}^{-1} = \hat{T}\ (\vec{r}\times\vec{p})\hat{T}^{-1} = -\vec{l} \qquad (4.80)$$

没有外磁场时,H 含 $\vec{P}^2$ 和其它实数项,满足

$$\hat{T}H\hat{T}^{-1} = H^* = H \qquad (4.81)$$

这时薛丁格方程的时间反 演方程是

$$(-i\hbar)\ \frac{\partial\psi^*(-t)}{\partial(-t)}\ = i\hbar\frac{\partial\psi^*(-t)}{\partial t}\ = H\psi^*(-t) \qquad (4.82)$$

其解 $\quad \hat{T}\psi\ (t) = \psi^*\ (-t) = \varphi^* \exp\ [-iEt/\hbar] \qquad (4.83)$

和式 (4.73)的解 $\psi\ (t)$[见式 (4.74)] 有相同的能量本征值E,因 φ^*满足式 (4.75)的复共轭式:

$$H\varphi^* = E\varphi^* \tag{4.84}$$

这里用了式 (4.81)及 $E^*=E$

如果 φ^*和 φ 是线性相关的,则φ^*并不代表独立的新态。如果是线性独立的,则时间反演不变性引入了简并。

2) 含自旋的单电子系统

定义时间反演算符 $\hat{T}$,它对自旋 1/2 的单电子波函数作用为:

$$\hat{T}\psi(\vec{X},t)=\hat{T}\begin{bmatrix}\psi_+(\vec{X},t)\\ \psi_-(\vec{X},t)\end{bmatrix}=(i\sigma_y)\begin{bmatrix}\psi_+^*(\vec{X},-t)\\ \psi_-^*(\vec{X},-t)\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\psi_-^*(\vec{X},-t)\\ -\psi_+^*(\vec{X},-t)\end{bmatrix} \tag{4.85}$$

其中 σ_y 是泡里矩阵

$$i\sigma_y=\begin{bmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{bmatrix} \tag{4.86}$$

这时:$\hat{T}$ 对算符$\vec{r}$,$\vec{p}$,$\vec{l}$ 的作用仍如式 (4.78)—(4.80),因为它们均和 σ_y 对易;同时,它能使自旋角动量$\vec{\sigma}/2$ 也和轨道角动量 $\vec{l}$ 一样变换:

$$T\vec{\sigma}T^{-1}=-\vec{\sigma} \tag{4.87}$$

其中: σ_x 和 σ_z 满足上式是因为它们是实矩阵,但和 σ_y 反对易;σ_y 满足上式是因为它是虚矩阵。

由式 (4.85)可导出如下结论:

A.用 $\hat{T}$ 作用于式 (4.85)得

$$\hat{T}^2\psi(\vec{X},t)=\hat{T}^2\begin{bmatrix}\psi_+(\vec{X},t)\\ \psi_-(\vec{X},t)\end{bmatrix}=\hat{T}\begin{bmatrix}\psi_-^*(\vec{X},-t)\\ -\psi_+^*(\vec{X},-t)\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-\psi_+(\vec{X},t)\\ -\psi_-(\vec{X},t)\end{bmatrix}$$

$$=-\psi(\vec{X},t)$$

亦即,对自旋 1/2 的系统

$$\hat{T}^2=-1 \tag{4.88}$$

所以,$\hat{T}\psi$ 和 ψ 必是线性无关的。否则,

设 $$\hat{T}\psi=c\psi$$

则　　$\hat{T}^2\psi=\hat{T}c\psi=c^*\hat{T}\psi=|c|^2\psi\neq-\psi$

矛盾！于是，若单电子哈密顿 H 是时间反演不变的，则存在时间反演简并。

B. 将 $\hat{T}$ 作用于自旋 1/2 的两个本征函数得：

$$\begin{aligned}\hat{T}u_+&=\hat{T}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=i\sigma_y u_+=-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=-u_-\\ \hat{T}u_-&=\hat{T}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=i\sigma_y u_-=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=u_+\end{aligned}\tag{4.89}$$

可见，u_+ 和 u_- 在 $\hat{T}$ 作用下各自均确实变成与自已线性独立的态函数；但由基 $[u_+,u_-]$ 所张开的、群 $SU(2)$ 的 $D^{1/2}$ 表示空间在时间反演变换下变成基为 $[-u_-,u_+]$ 的等价表示空间。这个基的等价变换可表为：

$$[-u_-,u_+]=[u_+,u_-]\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}=[u_+,u_-]\ (i\sigma_y)\tag{4.90}$$

相应地，$D^{1/2}$ 的表示矩阵 $R(\vec{n},\omega)$ 等价变换为

$$(i\sigma_y)^{-1}R(\vec{n},\omega)(i\sigma_y)=R(\vec{n},\omega)^*\tag{4.91}$$

代入 $R(\vec{n},\omega)$ 的式 (3.72) 就很易证明上式。此式表明：$D^{1/2}$ 和 $D^{1/2*}$ 都是复表示，但可通过相似变换联系。即二者等价，属于第二章第八节中的 c 类表示。

3) 含自旋的 n 电子系统

这个系统的 $\hat{T}$ 算符是将乘积 $\prod\limits_k^N(i\sigma_{yk})$ 乘在无自旋系统的时间反演算符 [类如式 (4.76)] 上。注意到 k 不同的 σ_{yk} 是互相对易的且每个 $i\sigma_{yk}$ 都是式 (4.86) 的不含 t 的实矩阵，所以 $\hat{T}$ 中各因子均是可对易的、于是由式 (4.88) 及式 (4.77) 很易证明：

$$\hat{T}^2=(-1)^N\tag{4.92}$$

说明自旋为整数的偶数电子系统在时间反演中的行为有如无自旋系统；而自旋为半奇数的奇数电子系统则有如单电子系统。

除孤立系统外，哈密顿 H 中即使含外静电场作用或形如

$\sum\limits_i \xi(r_i)\vec{s}_i\cdot\vec{l}_i$ 的旋轨耦合项，只要不含时间 t 且是实的，都是时间反演不变的。这时奇数电子系统最少保持二度简并，称为克拉默斯定理。若有外磁场 $\vec{B}$（把产生磁场的运动电荷放在系统外），因 H 中含 $(\vec{L}+2\vec{S})\cdot\vec{B}$ 的项，而 $\hat{T}\vec{B}\hat{T}^{-1}=\vec{B}$，故该项在 $\hat{T}$ 作用下反号，H 没有时间反演不变性，因而克拉默斯简并可被解除。

二、时间反演简并在各种不可约表示中的表现

由于算符 $\hat{T}$ 是反线性反么正的，直接把它加入通常的哈密顿对称群 —— 自然空间的线性么正变换群来扩大哈密顿对称群是不容易的。因而采用另一种简单的办法，即对于属于空间对称群G给定类型不可约表示 D 的能级和对应的一组简并波函数，讨论 $\hat{T}$ 算符能否引入与这组波函数线性无关的波函数，从而决定有否附加的时间反演简并。由式 (4.83)(4.84)及 (4.90)(4.91)知，时间反演将一个不可约表示 D 变成它的复共轭表示 D^*。而D 和D^*的关系分成 a,b,c 三类 (第二章第八节)，所以我们要逐类讨论；而且，由于 $\hat{T}$ 在奇偶数电子的系统中表现不同，还应分系讨论。

1. 奇电子系

波函 ψ_i 是双值表示的基矢，由前述，因$\hat{T}^2=-1$,$\hat{T}\psi$ 一定和ψ线性无关。若式 (4.81)成立，则简并于同一能级 E 的波函有克拉默斯简并。设这种波函有 $2l$个，则它们 (重新组合)分为 ψ_i 和 $\hat{T}\psi_i$ $(i=1,2,\cdots l)$，两组:

A. a 类表示:l 个ψ_i 和 l 个 $\hat{T}\psi_i$ 给出的表示 D 和 D^*是同一个实表示Γ，故按式(2.84)，ψ_i 和所有$j\neq i$ 的 $\hat{T}\psi_j$ 正交；又ψ_i 不能和$\hat{T}\psi_i$ 线性相关。所以 l 个ψ_i 和l 个$\hat{T}\psi_i$ 是线性无关的，必同时存在，产生附加简并。

B. b 类表示: ψ_i 和 $\hat{T}\psi_i$ 给出的表示 D 和 D^*是不等价的，因而 l 个ψ_i 和 l 个 $\hat{T}\psi_i$ 是线性无关的.产生附加简并。

C. c 类表示: 不引入附加简并。我们不作一般证明，仅以$D^{1/2}$表示为例。由式 (4.91)可见:$\hat{T}$ 将复表示 $D^{1/2}$ 变成 $D^{1/2*}$，但二者

是等价的，即表示基 $[u_+, u_-]$ 发生式 (4.90)的变换。显然变换矩阵 $(i\sigma_y)$已在群 $SU(2)$中 [相当于式 (3.70)中的$n_p = -\delta_{p2}$ 及 $\omega = \pi$]，而群 $SU(2)$的一般群元(对应空间旋转)会混合 u_+ 和 u_-，即空间旋转对称性已使 u_+ 和 u_- 对应的能量相等。因而时间反演简并重合在空间对称简并中，没有附加简并产生。

由式 (4.89)可见，这里 $\hat{T}u_+$ 和 u_+，$\hat{T}u_-$ 和 u_- 仍分别是线性无关的，故而这种表示的维度一定是偶的。

2. 偶电子系

波函ψ_i是单值表示基矢，这里 $\hat{T}^2=1$，一般并不排除 $\hat{T}\psi_i$ 和 ψ_i 的线性相关性。

A.a 类表示；ψ_i 和 $\hat{T}\psi_i$ 是同一实表示的基，故可以组合它们，得到该表示的形如 $(\psi_i \pm \hat{T}\psi_i)$ 这样的基，由于 $\hat{T}(\psi_i \pm \hat{T}\psi_i) = \pm(\psi_i \pm \hat{T}\psi_i)$，$\hat{T}$ 不引出新的线性无关基，故 $\hat{H}$ 的时间反演不变不导致新的简并，如 $SO(3)$群的单值表示。[对奇电子系 $\hat{T}(\psi_i \pm \hat{T}\psi_i) = \mp\psi_i + \hat{T}\psi_i$，故引出新的简并]。

B.b 类表示：有附加简并。证明同于奇电子系。

C.c 类表示：有附加简并。用反证法：若无附加简并，则 l 个 $\hat{T}\psi_i$ 必在 l 个 ψ_i 张开的空间内，可组成新基 $\varphi_i = \psi_i \pm \hat{T}\psi_i$

有
$$\hat{T}\varphi_i = \pm\varphi_i \tag{4.93}$$

设新基 φ_i 给出表示 $D'(R)$： $\hat{R}\varphi_j = \sum_{i=1}^{l}\varphi_i D_{ij}'(R)$

则 $\hat{T}\varphi_i$ 给出表示 $D^*(R)$： $\hat{R}(\hat{T}\varphi_j) = \sum_{i=1}^{l}(\hat{T}\varphi_i)D_{ij}'^*(R)$

注意到式 (4.93)，此即 $\hat{R}\varphi_j = \sum_{i=1}^{l}\varphi_i D_{ij}'^*(R)$

从而 $D_{ij}'(R) = D_{ij}'^*(R)$是实表示，这和 c 类表示定义矛盾。反证完毕。

上述讨论的结果列于表 4.1 中

表 4.1　时间反演不变对应的简并

类别	D 和 D^* 的关系	鉴　别　式	整自旋粒子系	半奇自旋粒子系
a 类	D 和 D^* 等价于同一个实不可约表示	$\sum_R \chi(R^2)=h$	无附加简并	产生附加简并
b 类	D 和 D^* 不等价	$\sum_R \chi(R^2)=0$	产生附加简并	产生附加简并
c 类	D 和 D^* 相互等价但不是实表示	$\sum_R \chi(R^2)=-h$	产生附加简并	无附加简并

习　题

1. Al 原子有一个 $3p$ 价电子。试就 3 种情况（不计自旋；计及自旋，但不计及旋轨耦合能；计及自旋且考虑旋轨耦合能）回答：

(1) Al 原子基态给出群 $SO(3)$ 的什么表示，其维度如何？

(2) Al 原子基态有几个能级、相应简并度如何？

(3) 通过电偶极跃迁吸收一个光子，Al 原子可跃迁到那些激发态？

2. 钛离子T_i^{3+}有一个 $3d$ 价电子，试写出这个价电子的波函数 $\psi_{3/2,3/2}$。

3. 试由不可约球张量 $T_m^{(2)}$ 和 $T_n^{(1)}$ 的乘积组成不可约球张量。

4. 设 Al 原子由基态 $(3p)^1$ 跃迁到激发态 $(4s)^1$ 若已知它由 $(4s0^+)$ 到 $(3p0^+)$ 的自发辐射几率为 A，试由魏－艾定理求出由 $(4s0^+)$ 到 $(3p1^+)$ 或 $(3p1^-)$ 的自发辐射几率。

5. 由不可约球张量性质讨论矩阵元

$$\langle l^{N-1}lSLJM|\sum_{i=1}^{N} e\vec{r}_i|l^N SLJM\rangle$$

关于 l, S, L, J, M 的选择定则。

第二编　连续群和原子光谱

简单原子光谱一般只用到群 $SU(2)$ 或群 $O(3)^*$，前面已讲过，故本编只讲复杂原子光谱。

第五章　拉卡代数和复杂原子光谱

在原子光谱理论的发展中，存在着若干种不同的方法。例如：传统的 Slater 行列式波函的方法；利用置换群互伴杨图（对应的空间波函和自旋波函直乘约化）以得到对电子交换反对称化的多电子波函的方法；拉卡提出的用群 $U(4l+2)$ 及其子群链分类标志波函和力学量算符，用亲态比系数（cfp）结构波函和不可约张量算符的约化矩阵元的方法 …。对于复杂的多电子原子，例如重要的光学材料中的 Eu^{3+} 离子，组态为 $(4f)^6$，有 $14!/8!\,6!=3003$ 个独立状态和大量测得很准的谱线，实际上只有拉卡方法才能处理。而且，拉卡方法所需各种cfp和约化元均已算好列成表格[9]，根据这些表格可用标准方法计算一切原子（自由的或晶场中的）的能谱和跃迁矩阵元，现今已成为国际上的通用方法。因而，本章只集中选择与这个方法直接有关的内容并略去大部份推导细节，简要介绍拉卡方法和原子光谱的基本内容。

第一节　拉卡群链 $U(2l+1)\supset SU(2l+1)\supset R_{2l+1}\supset R_3$

本节介绍用于轨道态分类的拉卡群链。

一、附加量子数问题的提出和解决途径

对于多于两个价电子的原子或离子，虽然对于非等价电子组态有时引用一个特殊的角动量耦合表象，例如 $|f^2SL,d^1;S'M_S'L'M_L'>$，可以完全确定一个态，但对于等价电子组态，则

常常不行。例如，$l=3$ 或 2 的组态 l^N 的 N 可能较大，因而独立状态数很大(已如前述)，而且这 N 个电子属于同一子壳层，耦合较强。在通过角动量耦合给出的 $|l^N SM_S LM_L>$ 或 $|l^N SLJM>$ 中：有哪些被泡里原理禁戒？允许的谱项 ^{2S+1}L 中，同一组 (S, L) 多次出现时如何区分这些态？都成了问题。所以，首先必须引入附加量子数(组)η，把态写成为 $|l^N \eta SLM_S M_L>$ 之类形式并计及泡里原理才行。

由于角动量量子数是群 $SO(3)^*$ 的不可约表示的标志，因而拉卡想到引入比群 $SO(3)^*$ 更大的、以群 $SO(3)^*$ 为子群的群。用这些群的不可约表示符号作为附加量子数组 η 帮助标志态和算符，则不仅状态可明确被指定，而且群不可约表示的有关正交定理还可帮助简化矩阵元的计算(有些为零，有些相同等)。因为这些高对称群不可约表示维度比群 $SO(3)^*$ 的大，所以可能有好几组不同的 (S, L) 对应同一个附加量子数组 η；另方面，由于这些高对称群所包含的若干不在子群 $SO(3)^*$ 中的群元 $\hat{V}$ 并不是实际的对称操作(即 $\hat{P}_v$ 和实际的哈密顿 $\hat{H}$ 并不对易)，所以实际存在的定态和能级一般并不和这些群的一个不可约表示相对应。即，求解同一组 (S, L) 的各谱项 ^{2S+1}L 的能级和波函时，用 $|l^N\eta_1 SM_S LM_L>$、$|l^N\eta_2 SM_S LM_L>\cdots$ 作为能量矩阵的表象基矢，然后对角化这个矩阵。所得对角元即为实际存在的能量，对应的各个定态波函均是这些 (S, L) 相同但 η 不同的表象基矢之线性和，记为 $|l^N[\eta]SM_S LM_L>$。其中 η 对应此定态的主要成份，$[\eta]$ 正说明 η 并不是好量子数。

二、拉卡球张量 $V_q^{(k)}$ 满足的对易关系

由第三章看到，由于轨道角动量算符 $\hat{l}_p$ $(p=1, 2, 3)$ 满足式(3.63)的对易关系，故可用它为生成元生成群 $SO(3)$ 的、以标量波函数为基矢的表示群。

又从式(4.62)看，它们重新组成 $\hat{l}_q$ $(q=1, 0, -1)$ 后就简单地

正比于一阶球张量 $v_q^{(1)}$。因此，拉卡想到，在 $v_q^{(1)}$之外可以再引入某些高阶球张量，使它们之间满足李群生成元所满足的如式(3.58)那样的对易关系，就可以用它们作为生成元生成以群 $SO(3)$为子群的高对称群供我们之用。

为了对组态 l^N 的状态进行分类，拉卡引入了约化元满足式(4.59)的 $(2l+1)^2$ 个 k 阶 $(0\leqslant k\leqslant 2l)$球张量 $v_q^{(k)}$ $(-k\leqslant q\leqslant k)$。作为 k 阶球张量，它们当然要满足和角动量算符的对易关系式(4.51)，或满足和$J_\pm$、J_z 的对易关系式(4.49)。现在我们检验这些 $v_q^{(k)}$之间是否满足式(3.58)那样的对易关系。略去式(4.61)中的主量子数 n，有：

$$v_q^{(k)}|lm_l> = \sum_{m_l'}(-1)^{l-m_l'}[k]^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_l' & q & m_l \end{pmatrix}|lm_l'> \qquad (5.1)$$

重复使用上式并注意式(3-118)和(3-120)，有：

$$v_{q_1}^{(k_1)}v_{q_2}^{(k_2)}|lm_l> = \sum_{m_l'm_l''}(-1)^{2l-m_l'-m_l''}[k_1]^{1/2}[k_2]^{1/2}\begin{pmatrix} l & k_1 & l \\ -m_l'' & q_1 & m_l' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l & k_2 & l \\ -m_l' & q_2 & m_l \end{pmatrix}|lm_l''>$$

$$= \sum_{m_l'm_l''}(-1)^{2l-m_l'-m_l''}(-1)^{2l+k_1}[k_1]^{1/2}[k_2]^{1/2}\begin{pmatrix} k_1 & l & l \\ q_1 & -m_l'' & m_l' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l & k_2 & l \\ -m_l & -q_2 & m_l' \end{pmatrix}|lm_l''>$$

利用关系式(3.131)，上式写为

$$v_{q_1}^{(k_1)}v_{q_2}^{(k_2)}|lm_l> = \sum_{m_l''k_3q_3}(-1)^{3l-m_l''-q_3+k_1+k_2+k_3}[k_1]^{1/2}[k_2]^{1/2}[k_3]$$

$$\begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} l & k_3 & l \\ -m_l'' & q_3 & m_l \end{pmatrix}\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ q_1 & q_2 & -q_3 \end{pmatrix}|lm_l''>$$

$$= \sum_{k_3q_3}(-1)^{2l-q_3+k_1+k_2+k_3}([k_1][k_2][k_3])^{1/2}\begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ q_1 & q_2 & -q_3 \end{pmatrix}v_{q_3}^{(k_3)}|lm_l> \qquad (5.2)$$

在上式的第一步推导中改变了相因子中k_2和q_3的符号，并丢掉了$m_l - m_l' - q_2 = -2q_2$，因为k，q都是整数。

类似地，可作出$v_{q_2}^{(k_2)} v_{q_1}^{(k_1)}|lm_l>$，它只是在式(5.2)中交换$(k_1, q_1)$和$(k_2, q_2)$，结果是$3j$符号中多析出一个相因子$(-1)^{k_1+k_2+k_3}$。所以，对易关系为

$$[v_{q_1}^{(k_1)}, v_{q_2}^{(k_2)}] = \sum_{k_3 q_3} (-1)^{2l-q_3}[(-1)^{k_1+k_2+k_3} - 1]([k_1][k_2][k_3])^{1/2} \cdot \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ q_1 & q_2 & -q_3 \end{pmatrix} v_{q_3}^{(k_3)} \tag{5.3}$$

式(5.3)显然具有式(3.58)那样的形式，$6j$符号给出了$\Delta(l, l, k_3)$之类的限制，所以$0 \leqslant k \leqslant 2l$的$(2l+1)^2$个$v_q^{(k)}$确实给出了对于上述对易关系是封闭的集合。同时，实际上，使$(k_1+k_2+k_3)$为偶的$v_{q_3}^{(k_3)}$项在上式右端是没有贡献的。

对于N电子系统，定义以下算符

$$V_q^{(k)} = \sum_i^N (v_q^{(k)})_i \tag{5.4}$$

上式是对电子求和。因为不同电子的$v_q^{(k)}$之间互相对易，上述算符之间必有类似于式(5.3)的对易关系

$$[V_{q_1}^{(k_1)}, V_{q_2}^{(k_2)}] = \sum_{k_3 q_3} (-1)^{2l-q_3}[(-1)^{k_1+k_2+k_3} - 1]([k_1][k_2][k_3])^{1/2} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ q_1 & q_2 & -q_3 \end{pmatrix} V_{q_3}^{(k_3)} \tag{5.5}$$

三、群链 $U(2l+1) \supset R_{2l+1} \supset R_3$

上述$(2l+1)^2$个$V_q^{(k)}$既满足式(5.5)的对易关系，就可用它们为生成元生成李群。类似于式(3.20)那样定义无穷小群元

$$S_a = 1 + \sum_{kq} \delta a_{kq} V_q^{(k)} \tag{5.6}$$

式中 δa_{kq}是群的无穷小参数，和式(3.25)的$(-i\delta\omega_p)$相当，但已不是纯虚数，一般为复数。

(1)在一个这种类型群算符影响下，由式(5.6)和(5.1)，本征函数$|lm> = \psi(lm)$变成

$$\psi'(lm) = \sum_{m'} \psi(lm')c_{m'm} \tag{5.7}$$

其中 $$c_{m'm} = \delta_{m'm} + \sum_{kq} \delta a_{kq} [k]^{1/2} (-1)^{l-m'} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \tag{5.8}$$

由于上式中 $3j$ 符号的线性独立性，通过适当选择 δa_{kq} 可以从 $(2l+1)$ 维空间的矢量 $\sum_m b_m \psi(lm)$ 得到任何指定的、在该空间内和它相差无穷小的 $\sum_m b_m' \psi(lm)$，因此 $V_q^{(k)}$生成的群称为一般线性群 GL_{2l+1} 。

(2)我们通常只对保持本征函数正交归一性

$$\int d\tau \psi'^*(lm)\psi'(lm'') = \delta_{mm'} \tag{5.9}$$

的变换子群 $U(2l+1)$感兴趣。由第三章第一节，其独立参量数少了一半。具体推证表明，群 $U(2l+1)$的参数受到限制

$$\delta a^*_{kq} + (-1)^q \delta a_{k-q} = 0 \tag{5.10}$$

故含$(2l+1)^2$个实参数，而生成元仍然是那$(2l+1)^2$个 $V_q^{(k)}$。

(3)从上述 $V_q^{(k)}$中除去 $V_0^{(0)}$后剩下的 $V_q^{(k)}$ $(k \neq 0)$仍构成一个子群。因为由式(5.5)可见：若 $k_1 \neq 0$，$k_2 \neq 0$ 且 $k_1 \neq k_2$，则式中 $6j$ 符号限制 $k_3 \neq 0$；若 $k_1 = k_2 \neq 0$ 且 $k_3 = 0$，则 $k_1 + k_2 + k_3 = 2k_1 =$ 偶，式中亦无 $V_{q_3}^{(k_3)} = V_0^{(0)}$的贡献。$V_0^{(0)}$的参数 δa_{00} 按式(5.10)只能为虚数，现令为零即可除去 $V_0^{(0)}$。可证除去 $V_0^{(0)}$后的子群保证式(5.8)中矩阵 C 的行列式为 1，称为群 $SU(2l+1)$，含$(2l+1)^2 - 1 = 4l(l+1)$

个独立实参量。

(4) 在群 $SU(2l+1)$ 的生成元 $V_q^{(k)}$ 中，k 为奇的 $V_q^{(k)}$ 也生成一个子群 R_{2l+1}，因为在式(5.5)中，当 k_1 和 k_2 为奇时，只有 k_3 为奇数的 $V_{q_3}^{(k_3)}$ 有贡献。可证这个子群保持矢量模

$$I=\sum_{m}(-1)^m\psi(lm)\psi(l-m) \tag{5.11}$$

不变，称为此 $(2l+1)$ 维空间的转动群 R_{2l+1}，其独立生成元和所含实参数个数为

$$\sum_{\text{奇}\,k}^{2l+1}(2k+1)=l(2l+1) \tag{5.12}$$

(5) 最后，由式(5.5)，$k_1=k_2=1$ 时 $k_3=1$，因而 $V_1^{(1)}$，$V_0^{(1)}$，$V_{-1}^{(1)}$ 通过所含 3 个实参数形成群 R_{2l+1} 的一个子群。如前所述，$V_q^{(1)}$ 正比于 $\hat{L}_q$，它引起的变换相当于自然空间转动时本征波函数 $\psi(l,m)$ 的变换，故此群称为群 R_3。

于是，得到群链

$$GL(2l+1)\supset U(2l+1)\supset SU(2l+1)\supset R_{2l+1}\supset R_3 \tag{5.13}$$

(6) 此外，对 f 电子，$l=3$，从群 $R_{2l+1}=R_7$ 中，除去 $V^{(3)}$ 后所剩 $V^{(1)}$ 和 $V^{(5)}$ 也生成一个子群 G_2。这是因为，由式(5.5)可见，$[V^{(1)},V^{(5)}]$ 中只含 $V^{(5)}$，$[V^{(1)},V^{(1)}]$ 中只含 $V^{(1)}$，而对易关系 $[V^{(5)},V^{(5)}]$ 又因下述偶然关系而不含 $V^{(3)}$：

$$\begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} 5 & 5 & 3 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix}=0$$

故只包含 $V^{(1)}$ 和 $V^{(5)}$。它有 $3+11=14$ 个生成元和实参量。

所以，对 f^N 离子的轨道态，有群链

$$GL(7)\supset U(7)\supset SU(7)\supset R_7\supset G_2\supset R_3 \tag{5.14}$$

对 d^N 离子则有

$$GL(5)\supset U(5)\supset SU(5)\supset R_5\supset R_3 \tag{5.15}$$

以后会看到，考虑自旋后，是用从群 $U(4l+2)$ 出发的群链来分类多电子原子态，这群链中包含群 $SU(2)\times R_{2l+1}$。所以，对 d^N 离子，$R_5\supset R_3$ 被实际用于电子态分类；对 f^N 离子，则实际用到群链 $R_7\supset G_2\supset R_3$。

第二节 群 R_{2l+1} 和 G_2 的根图和表示—— l^N 轨道态分类

本节先以群 R_{2l+1} 和群 G_2 为例讲拉卡群的根图，再以群 R_5 为例讲多电子轨道态作为其不可约表示基矢，求不可约表示特征标及由特征标分解求约化分支律的问题。最后，给出和 f^N 轨道态分类有关的 $R_7\supset G_2\supset R_3$ 的分支律。

一、群 R_{2l+1} 和群 G_2 的根图

现在按第三章第四节所述，讨论某些拉卡群的代数的基。

由式(5.5)可见：$q=0$ 的所有 $V_0^{(k)}$ 之间相互对易——这是因为 $q_1=q_2=0$，q_3 只有为零。这时，若 $(k_1+k_2+k_3)=$ 奇，则 $3j$ 符号为零；若 $(k_1+k_2+k_3)=$ 偶，则式中中括号内的数为零。

于是，所有 $V_0^{(k)}$ 有共同本征矢，亦即可以找到 $V_{q'}^{(k')}$ $(q'\neq 0)$ 的线性组合作为 E 型算符

$$E_\alpha=\sum_{k'q'} b_\alpha^{(k'q')} V_{q'}^{(k')} \qquad (q'\neq 0\ ,\ 0\leqslant k'\leqslant 2l) \tag{5.16}$$

使它们同时满足

$$[V_0^{(k)}, E_\alpha]=\alpha_k E_\alpha \tag{5.17}$$

式中，k 取一个特殊群所允许的一切值。若将 $V_0^{(k)}$ 重新组合为 H 型算符，则上式成为

$$[H_i\ , E_\alpha]=\alpha_i E_\alpha \tag{5.18}$$

根据这个式子,就可作出相应的根图。这些关系对于上节所讨论的各个群都成立。

拉卡对群 $GL(2l+1)$和 $U(2l+1)$所引入的 H_i ,E_α是 $V_q^{(k)}$的下列线性组合

$$X_{\nu\mu}=\sum_{kq}(-1)^{l-\nu}[k]^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l \\ -\nu & q & \mu \end{pmatrix}V_q^{(k)} \quad (\nu,\mu=l,l-1\cdots-l) \qquad (5.19)$$

对于单粒子体系,由此式,式(4.61)及(3.122)易见

$$X_{\gamma\mu}|lm> =\sum_{kqm'}(-1)^{l-\gamma}[k]^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l \\ -\nu & q & \mu \end{pmatrix}(-1)^{l-m'}[k]^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l \\ -m' & q & m \end{pmatrix}|lm'>$$

$$=\sum_{m'}(-1)^{2l-\nu-m'}\delta_{\nu m'}\delta_{\mu m}|lm'>$$

$$=\delta_{\mu m}|l\nu> \qquad (5.20)$$

即 $X_{\nu\mu}$ 的作用有如将 $m=\mu$ 的 $|lm>$ 平移为 $|l\nu>$。易见:$\nu\neq\mu$ 的 $X_{\nu\mu}$ 为 E 型基;

而 $$X_{\mu\mu}|lm>=\delta_{\mu m}|lm> \qquad (5.21)$$

说明 $|lm>$ 是 $X_{\mu\mu}$ 本征态,本征值为 $\delta_{\mu m}$,$X_{\mu\mu}$是 H 型基。

作类似于此的算符基线性组合变换,可得群 R_{2l+1} 和群 G_2 的基和根图。讨论为下:

1. 群R_{2l+1}

引入下列奇阶张量算符的线性组合

$$W_{\nu\mu}=\sum_{kq}(-1)^{l-\nu}[1-(-1)^k][k]^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l \\ -\nu & q & \mu \end{pmatrix}V_q^{(k)} \qquad (5.22)$$

式中$[1-(-1)^k]$ 的作用显然在于舍弃偶阶算符的贡献。由此定义及 $3j$ 符号性质可证:

$$W_{\nu\mu}=(-1)^{2l+\nu+\mu+1}W_{-\mu,-\gamma} \qquad (5.23)$$

它说明 $W_{\nu\mu}$ 和 $W_{-\mu,-\nu}$ 线性相关，而且下列(2l+1)个 $W_{\nu\mu}$ 为 0:

$$W_{\nu,-\nu}=W_{00}=0 \tag{5.24}$$

由于 ν 和 μ 各有 $(2l+1)$ 个取值，故独立的 $W_{\nu\mu}$ 个数为 $[(2l+1)^2-(2l+1)]/2=l(2l+1)$，和式(5.12)一致。

由式(5.22)及(5.5)等可证

$$[W_{ii}, W_{\nu\mu}]=(\delta_{\nu i}-\delta_{\mu i}-\delta_{-\nu i}+\delta_{-\mu i})W_{\nu\mu} \tag{5.25}$$

可见 W_{ii} 是式(3.82)和(3.83)所示的李代数的 H 型基矢，记为 H_{l+1-i}:

$$W_{ii}=H_{l+1-i} \tag{5.26}$$

这种独立的 W_{ii} 有 l 个 $(i=1,2,\cdots l)$，即权空间为 l 维的；其余 $W_{\nu\mu}$ $(\nu\neq\mu)$为其本征矢，本征值(根矢分量)为式(5.25)右端的圆括弧内的值。

例如，群 R_5 的权空间为 $l=2$ 维的。两个 H 型基矢

$$W_{22}=H_1=\sqrt{\frac{8}{5}}\,V_0^{(1)}+\sqrt{\frac{2}{5}}\,V_0^{(3)}$$

$$W_{11}=H_2=\sqrt{\frac{2}{5}}\,V_0^{(1)}-\sqrt{\frac{8}{5}}\,V_0^{(3)} \tag{5.27}$$

可见 H 型李代数基矢确是由 $q=0$ 的 $V_q^{(k)}$ 组成的。其余 $l(2l+1)-l=8$ 个本征矢量 $W_{\nu\mu}$ $(\nu\neq\mu)$所对应的根矢由式(5.25)决定为

本征矢	根 矢
$V_3^{(3)}$	(1,1)
$V_2^{(3)}$	(1,0)
$\sqrt{\frac{2}{5}}\,V_1^{(1)}+\sqrt{\frac{3}{5}}\,V_1^{(3)}$	(1,−1)

$$\sqrt{\frac{3}{5}}\ V_1^{(1)}-\sqrt{\frac{2}{5}}\ V_1^{(3)} \qquad\qquad (0,1)$$

以及其余 4 个 q 和根矢均反号的 $V_q^{(k)}$线性组合。由此可得如图 5.1 所示的 2 维权空间中的根图,图中标出了本征矢的 q 值。

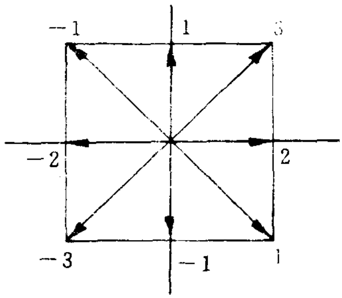


图 5.1　群R_5的根图

同理,群 R_7 的权空间是 3 维的,因有 3 个 H 型的李代数基矢

$$H_1=W_{33} \quad H_2=W_{22} \quad H_3=W_{11} \tag{5.28}$$

其余 $l\,(2l+1)-l=18$ 个独立的本征矢 $W_{\nu\mu}$ 对应 18 个根矢。

2. 群G_2

这个群有 2 个 $q=0$ 的 $V_q^{(k)}$,即$V_0^{(1)}$和 $V_0^{(5)}$ 。令

$$\begin{aligned} H_1&=4\sqrt{\frac{1}{7}}\ V_0^{(1)}+6\sqrt{\frac{1}{21}}\ V_0^{(5)} \\ H_2&=\sqrt{\frac{1}{7}}\ V_0^{(1)}-9\sqrt{\frac{1}{21}}\ V_0^{(5)} \end{aligned} \tag{5.29}$$

则其 12 个本征矢(以 q 标志)和根矢为

本征矢(q)	5	4	3	2	1	1
根矢	(1,1)	(2,−1)	(1,0)	(0,1)	(1,−1)	(−1,2)

以及其余 q 和根矢均反号的六组。

通常在倾斜的二维坐标系中画出根图。这样的根图显示很高的对称性，如图 5.2 所示。

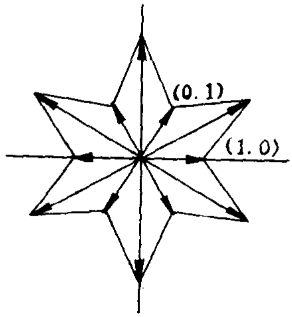


图 5.2 群 G_2 的根图

二、多电子轨道态作为拉卡群的不可约表示基矢

按第三章第四节所述，李代数不可约表示的基矢是所有 H_i 的共同本征态，如式(3.84)所示。

多电子原子的轨道态也可结构为拉卡群的不可约表示基矢。在此，仅以群 R_5 和两个 d 电子的自旋单重态 ^1G，^1D，^1S 为例。但是，因为我们尚未讲到态函数的亲态比系数(cfp)方法或多电子系(约化)矩阵元的计算方法等，只能暂用行列式波函方法，并将多电子矩阵元化为单电子矩阵元来计算。最简单者如

$$|d^2\ {}^1G\ ,4> = |\,2^+\ \ 2^-|$$

故 $<d^2\,{}^1G\ 4|V_q^{(k)}|d^2\,{}^1G\ 4> = <d\,2^+|v_q^{(k)}|d\,2^+> + <d\,2^-|v_q^{(k)}|d\,2^->$

$$= 2<d\,2|\,v_q^{(k)}\,|\,d\,2>$$

然后用式(4.60)计算。用这样方法及式(5.27)可证明

$$\begin{cases} H_1|\,{}^1G\ ,4> = 2|\,{}^1G\ ,4> \\ H_2|\,{}^1G\ ,4> = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_1|^1G\ ,3>=|^1G\ ,3> \\ H_2|^1G\ ,3>=|^1G\ ,3> \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_1\left[\sqrt{\frac{3}{7}}\,|^1D\ ,2>-\sqrt{\frac{4}{7}}\,|^1G\ ,2>\right]=0 \\ H_2\left[\sqrt{\frac{3}{7}}\,|^1D\ ,2>-\sqrt{\frac{4}{7}}\,|^1G\ ,2>\right]=2\left[\sqrt{\frac{3}{7}}\,|^1D\ ,2>-\sqrt{\frac{4}{7}}\,|^1G\ ,2>\right] \end{cases}$$

…

共 28 个形如式(3.84)的方程,对应 14 个权矢。这说明谱项 ^1G 和 ^1D 合起来属于群 R_5 的一个不可约表示,原因是式(5.27)中含有 $V_0^{(3)}$,它能耦合 $L=4$ 和 2 的谱项(但 $L=0$ 的 ^1S 则不属于这一个表示)。这个表示的最高权即为 $|^1G\ ,4>$ 的权矢(2,0),它就是这个不可约表示的标志,其权图如图 5.3 所示。其中 14 个权矢有 8 个和根矢重合,注意权矢(0,0)出现两次,即(0,0)为两重简并的权矢。为此,在标志表示基矢时,除矢量 $\vec{m}$ 外,还加一个量子数 γ。如 $\psi(\gamma,\vec{m})$或 $\psi_{\gamma\vec{m}}$。

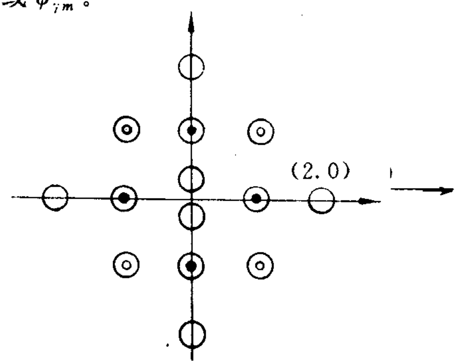


图 5.3 迭加在根图上的群R_5的表示(2 0)的权

同理,d^2的两个 3 重态 ^3F 和 ^3P 也合起来给出群 R_5 的一个表示(1,1),它是 10 维的。其权图完全和根图重合。另外加一对简

并于(0,0)的权矢。

群 R_5 也有半整数的表示，如 $(1/2\ ,\ 1/2)$。它有 $(1/2\ ,1/2)$，$(-1/2\ ,\ 1/2)$，$(1/2\ ,\ -1/2)$，$(-1/2\ ,\ -1/2)$共4个权矢。

拉卡在安排各个群的 H_i 的顺序时，已使(其表示基矢为波函的)表示的最高权和具有最大 M_L 值的那个波函对应。

关于群 R_7 的表示，权矢记为 (w_1, w_2, w_3)，其中 w_i 分别是式(5.28)中 3 个 H_i 的本征值。

关于群 G_2 的表示，用式(5.29)的 H_1 和 H_2，其表示最高权 (m_1,m_2) 中 m_2 常是负的。通常引入

$$(u_1, u_2) = (m_1+m_2, -m_2) \tag{5.30}$$

作为表示的最高权，其中 u_1 和 u_2 都是整数。例如，其不可约表示(1,1)是 14 维的，其权图和根图完全重合，另外多一对简并于(0,0)的权矢。

三、计算拉卡群不可约表示的特征标和约化分支律示例

如第三章第五节所述，李群不可约表示的特征标也很重要，在诸如表示直乘约化和分支律(分别见第四章第二节和第三节)等问题中都用到它。李群不可约表示的特征标用式(3.100)计算，计算中常用到各种技巧。这里举一个简单的例子 —— 计算群 R_5 的不可约表示(1,1)的特征标，并讨论当局限于子群 R_3 时这个表示分解为群 R_3 不可约表示直和的约化分支律。

按上述关于表示(1,1)的权图及式(3.100)，其特征标

$$\begin{aligned}\chi(1,1) &= \sum_{(r,\overrightarrow{m})=1}^{10} e^{-i(\varphi_1 m_1+\varphi_2 m_2)} \\ &= e^{-i(\varphi_1+\varphi_2)} + e^{-i\varphi_1} + e^{-i(\varphi_1-\varphi_2)} + e^{-i\varphi_2} + e^{i(\varphi_1+\varphi_2)} + e^{i\varphi_1} \\ &\quad + e^{i(\varphi_1-\varphi_2)} + e^{i\varphi_2} + 1 + 1\end{aligned} \tag{5.31}$$

式中 φ_1 和 φ_2 分别是群 R_5 生成元 H_1 和 H_2[式(5.27)] 对应的群参数，m_1 和 m_2 分别是 H_1 和 H_2 对应表示基矢 $\psi_{r\overrightarrow{m}}^{(1,1)}$ 的本征值，

$\vec{m}=(m_1, m_2)$给出对应权矢。

按第三章第五节所述，为讨论上述的约化问题，首先应找到也存在于子群 R_3 中、因而可等价的写为 $e^{-iL_z\theta}$ 形式的、群 R_5 的那些元素 $e^{-i(\varphi_1H_1+\varphi_2H_2)}$。注意到群$R_3$的这种元素只有一个参数 θ 可变，我们必须要找到群参数 φ_1 和 φ_2 间的关系以及它们和 θ 的关系，然后将表示特征标式(5.31)化成群 R_3 (对应群元素 $e^{-iL_z\theta}$)的各不可约表示特征标之和。

我们可以证明，若令

$$\varphi_1=2\theta \qquad \varphi_2=\theta \tag{5.32}$$

则 $e^{-i(\varphi_1H_1+\varphi_2H_2)}$和$e^{-i\theta L_z}$是等价的。

<证明> 由式(5.27)有 $\varphi_1H_1+\varphi_2H_2=2\theta W_{22}+\theta W_{11}=\sum_{m=1}^{2}m\theta W_{mm}$

但由式(5.23)：$W_{mm}=-W_{-m,-m}$ 及式(5.24)的 $W_{00}=0$ 可写 $\varphi_1H_1+\varphi_2H_2=\frac{1}{2}\sum_{m=-2}^{2}m\theta W_{mm}$ 再由式(3.111)及(3.114)知

$$m=[l(l+1)(2l+1)]^{1/2}(-1)^{l-m}\begin{pmatrix} l & 1 & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}$$

故 $\varphi_1H_1+\varphi_2H_2=\frac{\theta}{2}\sum_{m=-2}^{2}W_{mm}[l(l+1)(2l+1)]^{1/2}(-1)^{l-m}\begin{pmatrix} l & 1 & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}$

$$=\frac{\theta}{2}[l(l+1)(2l+1)]^{1/2}\sum_{km}[1-(-1)^k][k]^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}$$

$$\cdot\begin{pmatrix} l & 1 & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}V_0^{(k)}$$

$$=\frac{\theta}{2}[l(l+1)(2l+1)]^{1/2}\sum_{k}\delta(k,1)[k]^{-1/2}[1-(-1)^k]V_0^{(k)}$$

$$=\theta[l(l+1)(2l+1)/3]^{1/2}V_0^{(1)}=\theta\hat{L}_z$$

推导中用了式(5.22)、(3.121)及(4.62)。

将(5.32)代入式(5.31)，并注意到群 R_3 的特征标式(3.99)，可将式(5.31)化成

$$\chi(1,1)=\frac{e^{i7\theta/2}-e^{-i7\theta/2}}{e^{i\theta/2}-e^{-i\theta/2}}+\frac{e^{i3\theta/2}-e^{-i3\theta/2}}{e^{i\theta/2}-e^{-i\theta/2}}$$

从而，群 R_5 不可约表示(1,1)分解为子群 R_3 的不可约表示 D^L 的如下直和

$$\text{群 } R_5 \longrightarrow \text{群} R_3$$

$$\text{表示}(1,1) \longrightarrow D^3 \oplus D^1 = F \oplus P \qquad (5.33)$$

这和二中所述一致。

四、l^N 轨道态的分类

按照本节所述方法的精神，可得到各拉卡群之间的分支律。表 5.1 和表 5.2 中分别列出了 f^N 状态分类中要用到的 $R_7 \longrightarrow G_2$ 和 $G_2 \longrightarrow R_3$ 的分支律。表中 $G(R_7)$ 和 $G(G_2)$ 分别是卡塞米尔算子在群 R_7 和群 G_2 的不可约表示中的本征值，$D(w_1\ w_2\ w_3)$ 是群 R_7 不可约表示 $(w_1\ w_2\ w_3)$ 的维度，$D(u_1\ u_2)$ 亦是表示的维度。由表 5.1 看出，在群 R_7 的任何一个有关的不可约表示 $W=(w_1\ w_2\ w_3)$ 的分解中，不同时存在群 G_2 的任何两个相同的不可约表示 $U=(u_1\ u_2)$；但表 5.2 中，在群 G_2 的表示(3 1)和(4 0)的分解中，存在成对的同种 R_3 表示。所以对这几个表示，除

$$W=(w_1 \quad w_2 \quad w_3) \qquad (5.34)$$

$$U=(u_1 \quad u_2) \qquad (5.35)$$

外，还需引入一个额外量子数 τ，从而把 f^N 的态不含糊地写为

$$|f^N W U \tau S M_s L M_L> \qquad (5.36)$$

其中关于自旋态的介入问题，下节再讲。

表 5.1 $R_7 \longrightarrow G_2$ 约化分支律

$5G(R_7)$	维度 $D(w_1\ w_2\ w_3)$	$(w_1\ w_2\ w_3)$	$(u_1\ u_2)$
0	1	(0 0 0)	(0 0)
3	7	(1 0 0)	(1 0)
5	21	(1 1 0)	(1 0) (1 1)
7	27	(2 0 0)	(2 0)
6	35	(1 1 1)	(0 0) (1 0) (2 0)
9	105	(2 1 0)	(1 1) (2 0) (2 1)
10	189	(2 1 1)	(1 0) (1 1) (2 0) (2 1) (3 0)
12	168	(2 2 0)	(2 0) (2 1) (2 2)
13	378	(2 2 1)	(1 0) (1 1) (2 0) (2 1) (3 0) (3 1)
15	294	(2 2 2)	(0 0) (1 0) (2 0) (3 0) (4 0)

表 5.2 $G_2 \rightarrow R_3$ 约化分支律

$12G(G_2)$	$D(u_1\ u_2)$	$(u_1\ u_2)$	L
0	1	(0 0)	S
6	7	(1 0)	F
12	14	(1 1)	PH
14	27	(2 0)	DGI
21	64	(2 1)	$DFGHKL$
24	77	(3 0)	$PFGHIKM$
30	77	(2 2)	$SDGHILN$
32	189	(3 1)	$PDF^2GH^2I^2K^2LMNO$
36	182	(4 0)	$SDFG^2HI^2KL^2MNQ$

关于 d^N，用群 R_5 和 R_3 可完全指定，例如式(5.33)；关于 p^N 和任何 l^2，用群 R_3 就可完全确定。

第三节 双张量算符和高辈数——l^N 的状态分类

本节引进对电子自旋角动量和轨道角动量作用分别表现为球张量的双张量算符，以它们为生成元生成的群及群链正是现今被用于多电子自旋轨道本征态分类的群。本节介绍这个群链和组态 l^N 的态分类问题。以后介绍的许多矩阵元公式亦和本节内容有关。

一、双张量算符的定义及对易关系

1. 定义

(1) 双张量算符 $T^{(\chi k)}$ 是 $(2\chi+1)(2k+1)$ 个分量 $T_{\pi q}^{(\chi k)}$ 的集合，它们满足

$$
\begin{aligned}
&[S_z, T_{\pi q}^{(\chi k)}] = \pi T_{\pi q}^{(\chi k)} \\
&[S_\pm, T_{\pi q}^{(\chi k)}] = \sqrt{(\chi \mp \pi)(\chi \pm \pi + 1)}\ T_{\pi \pm 1, q}^{(\chi k)} \\
&[L_z, T_{\pi q}^{(\chi k)}] = q\, T_{\pi q}^{(\chi k)} \\
&[L_\pm, T_{\pi q}^{(\chi k)}] = \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)}\ T_{\pi, q\pm 1}^{(\chi k)}
\end{aligned}
\tag{5.37}
$$

对比式(4.49)，可见它们是自旋的 χ 级球张量和轨道的 k 级球张量。

作为双张量的一种例子，可定义如下的直乘张量

$$W_{\pi q}^{(\chi k)} = \sum_i (w_{\pi q}^{(\chi k)})_i \tag{5.38}$$

式中是对电子求和。而

$$w_{\pi q}^{(\chi k)} = t_{\pi}^{(\chi)} v_{q}^{(k)} \tag{5.39}$$

其中 $v_q^{(k)}$ 的约化元满足式(4.59)，而 $t_\pi^{(\chi)}$ 的约化元满足

$$< s \| t^{(\chi)} \| s' > = [\chi]^{1/2} \delta_{ss'} \tag{5.40}$$

在本书所有应用中

$$s = s' = 1/2 \quad 故 0 \leqslant \chi \leqslant 2s = 1 即 \chi = 0 或 1 \tag{5.41}$$

对自旋算符用式(4.52)并注意到 $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}}$

易证单电子自旋算符的约化元

$$< s \| s^{(1)} \| s > = \sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{1}{2}} < s \| t^{(1)} \| s > \tag{5.42}$$

注意直乘张量 $T_\pi^{(\chi)} V_q^{(k)}$ 也是双张量，其中 $V_q^{(k)}$ 如式(5.4)，而

$$T_\pi^{(\chi)} = \sum_i (t_\pi^{(\chi)})_i \tag{5.43}$$

但它和式(5.38)的直乘张量不同。

(2) 双张量算符的如下魏格纳——艾卡定理成立

$$< \eta S M_S L M_L | T_{\pi q}^{(\chi k)} | \eta' S' M_S' L' M_L' >$$

$$= (-1)^{S+L-M_S-M_L} \begin{pmatrix} S & \chi & S' \\ -M_S & \pi & M_S' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M_L' \end{pmatrix} < \eta S L \| T^{(\chi k)} \| \eta' S' L' > \tag{5.44}$$

对单电子体系，算符(5.39)的约化元

$$< s l \| w^{(\chi k)} \| s' l' > = ([\chi][k])^{1/2} \delta_{ss'} \delta_{ll'} \tag{5.45}$$

用式(5.44)并注意$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}$，再注意到式(5.45)及(4.59)易证单电子算符 $w_{0q}^{(0k)} = v_q^{(k)}/\sqrt{2}$ (5.46)

故多电子算符 $W_{0q}^{(0k)} = V_q^{(k)}/\sqrt{2}$ (5.47)

2. 直乘张量$W_{\pi q}^{(\chi k)}$的对易关系

用类似于第一节的方法，根据式(5.44)和(5.45)，可以得到$w_{\pi q}^{(\chi k)}$的对易关系，再根据不同电子算符之间的可对易性，可得到$W_{\pi q}^{(\chi k)}$所满足的如下关系

$$[W_{\pi_1 q_1}^{(\chi_1 k_1)}, W_{\pi_2 q_2}^{(\chi_2 k_2)}] = \sum_{\chi_3 \pi_3 k_3 q_3} (-1)^{2s+2l-\pi_3-q_3}[(-1)^{\chi_1+\chi_2+\chi_3+k_1+k_2+k_3}-1]$$

$$\cdot([\chi_1][\chi_2][\chi_3][k_1][k_2][k_3])^{1/2}\begin{Bmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 \\ s & s & s \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix}$$

$$\cdot\begin{pmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 \\ \pi_1 & \pi_2 & -\pi_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ q_1 & q_2 & -q_3 \end{pmatrix} W_{\pi_3 q_3}^{(\chi_3 k_3)} \quad (5.48)$$

二、群链 $U(4l+2) \supset SU(4l+2) \supset SP(4l+2) \supset SU(2) \times R_{2l+1}$

1. 类似于第一节，可用满足式(5.48)的$[(2l+1)(2s+1)]^2 = (4l+2)^2$个

$$W_{\pi q}^{(\chi k)}\begin{bmatrix} (\chi, \pi) = (0,0); (1,1), (1,0), (1,-1) \\ 0 \leqslant k \leqslant 2l \\ -k \leqslant q \leqslant k \end{bmatrix} \quad (5.49)$$

作为生成元，生成么正群$U(4l+2)$。

从式(5.49)中除去 $W^{(00)}$，得到子群 $SU(4l+2)$。它有 $(4l+2)^2-1=(4l+3)(4l+1)$个算符。

2. 从式(5.49)中只挑选 $\chi+k=$ 奇的 $W^{(\chi k)}$。因为 $\chi_1+k_1=$ 奇和 $\chi_2+k_2=$ 奇时，式(5.48)中的 (χ_3+k_3) 亦必为奇，所以这些奇算符能生成一个子群，称为群 $SP(4l+2)$。这个群的算符保持 l^2 体系的 ^1S 态 $|l^2SM_SLM_L>=|l^2 0\,0\,0\,0>$ 不变。这是因为，这时矩阵元(5.44)中 $S'=L'=0$，因而 $3j$ 符号要求 $S=\chi$ 及 $L=k$，即要求 $S+L=\chi+k=$ 奇。但泡里原理只允许 $S+L=$ 偶的 l^2 谱项存在。对于这种谱项，式(5.44)中的 $3j$ 符号为零，从而群 $SP(4l+2)$ 中的一类矩阵元 $<l^2SM_SLM_L|W_{\pi q}^{(\chi k)}|l^2 0\,0\,0\,0>=0$，即 $|l^2 0\,0\,0\,0>$ 不会被转变。

群 $SP(4l+2)$的生成元的个数为

$$\sum_{\chi+k=\text{奇}}^{2l+1}(2\chi+1)(2k+1)=(2l+1)(4l+3)$$

3. 从群$SP(4l+2)$的生成元中，选择如下算符的集合

$$W^{(10)}\text{和}W^{(0k)}\quad(k=1,3,\cdots 2l-1)\tag{5.50}$$

则由式(5.48)看出：

(1) $W^{(10)}$的 3 分量可作为一个集合生成群 $SU(2)$。

(2) $W^{(0k)}$的各分量作为集合生成前节所述群 R_{2l+1}，因为式(5.47)说明 $W^{(0k)}$和 $V^{(k)}$成正比。

(3) $[W_{\pi 0}^{(10)},W_{0q}^{(0k)}]=0$，因为 Δ 关系要求 $\chi_3=\chi_1+0=\chi_1+\chi_2$，$k_3=0+k_2=k_1+k_2$，从而式(5.48)右端两项相消。

所以，集合(5.50)生成的群是 $SU(2)\times R_{2l+1}$。

于是，有群链

$$U(4l+2)\supset SU(4l+2)\supset SP(4l+2)\supset SU(2)\times R_{2l+1}\tag{5.51}$$

三、N 电子波函按群链的分类

(1) 对电子交换反对称化的波函 $|l^N\eta SM_SLM_L>_A$ 是群

$U(4l+2)$的不可约表示

$$D_N=[\overbrace{\underbrace{1\ 1\ 1\cdots 1}_{N个}\ 0\ 0\cdots 0}^{(4l+2)个}]=[1\ \underbrace{1\ 1\cdots\ 1}_{N个}] \tag{5.52}$$

的基矢，这个不可约表示的维度为$(4l+2)!/N!\,(4l+2-N)!$。说明如下：

A. 在这个表示中，各基矢对应的权矢是$(4l+2)$维的，因群$U(4l+2)$有$(4l+2)$个$W_{00}^{(\chi k)}$，即有$(4l+2)$个H_i。

B. 一个行列式波函是H_i的本征函数，本征值是此波函中占据第i个单电子态$|Sm_s lm_l>_i$的电子数，因而只能是1或零，这类似于式(5.21)所示的情况。因为由式(5.21)看出，在N电子系中，$X_{\mu\mu}=\sum_{i=1}^{N}(x_{\mu\mu})_i$的作用是将占据单电子态$|l\ \mu>$的电子数投影出来，而$X_{\mu\mu}$正是群$U(2l+1)$的$H$型生成元。

C. 式(5.52)中所示乃是表示D_N的最高权矢，它对应(M_L+M_S)取最大值的那个波函。在$(4l+2)$个自旋轨道被N个电子占据的情况下，对电子交换完全反对称的波函数目正是这个不可约表示D_N的维度。所以，l^N组态的全部波函数属于群$U(4l+2)$的一个不可约表示，即式(5.52)中的D_N。

D. 若$N>2l+1$，则利用群$U(4l+2)$不可约表示的等价性

$$D_N\equiv D_{4l+2-N} \tag{5.53}$$

即

$$[\overbrace{\underbrace{1\,1\cdots 1}_{N个}\,0\,0\cdots 0}^{(4l+2)个}]\equiv[\overbrace{\underbrace{1\,1\cdots 1}_{(4l+2-N)个}\,0\,0\,0\cdots 0}^{(4l+2)个}]\equiv[\underbrace{1\,1\cdots 1}_{(4l+2-N)个}] \tag{5.54}$$

这最后的表示是$(4l+2-N)<(2l+1)$个空穴组态全部波函所给出的表示。

(2)群 $SP(4l+2)$的不可约表示由满足下式(5.56)的$(2l+1)$个整数

$$(\sigma_1\ ,\ \sigma_2 \cdots\ \sigma_{2l+1}) \tag{5.55}$$

描述,其中 $\sigma_1 \geqslant \sigma_2 \geqslant \cdots \geqslant \sigma_{2l+1} \geqslant 0$ (5.56)

这是因为此群的 H 型生成元是满足$(\chi+k)=$ 奇的 $W_{00}^{(\chi k)}$,这些(χ, k)值是 (两行上下对应为所取的值)

$$\begin{cases} \chi=1,0,1,\cdots 1 \\ k=0,1,2,\cdots 2l \end{cases} \tag{5.57}$$

故共有$(2l+1)$个。

(3)群 $U(4l+2)$的不可约表示 D_N 向群 $SP(4l+2)$不可约表示分解的分支律可通过对这两个群的表示特征标的考虑而得到。结果可简单表述如下:

$$[\underbrace{1\,1\cdots 1}_{N\text{个}}] \rightarrow (\overbrace{\underbrace{1\,1\cdots 1}_{N\text{个}}\,0\,0\cdots 0}^{(2l+1)\text{个}}) + (\overbrace{\underbrace{1\,1\cdots 1}_{(N-2)\text{个}}\,0\,0\cdots 0}^{(2l+1)\text{个}}) + \cdots$$

$$+ \begin{matrix} (\overbrace{1\,0\,0\cdots 0}^{(2l+1)\text{个}})\ (N\text{ 为奇时}) \\ \text{或}(0\,0\,0\cdots 0)\ (N\text{ 为偶时}) \end{matrix} \tag{5.58}$$

(4)群 $SP(14)$不可约表示向群 $SU(2)\times R_7$不可约表示的约化分支律列于表 5.3 中。其中群 $SU(2)\times R_7$的不可约表示用^{2S+1}W表示,W 的意义见式(5.34)。$(2S+1)$是群 $SU(2)$不可约表示 D^S的维度。

结合式(5.58),表 5.3,表 5.1,表 5.2,我们得到按群链

$$U(4l+2)\supset SP(4l+2)\supset SU(2)\times R_{2l+1}\supset SU(2)\times G_2\supset SU(2)\times R_3 \tag{5.59}$$

对 f^N 组态的分类。

表 5.3 $SP(14)\to SU(2)\times R_7$ 约化分支律

v	$(\sigma_1\,\sigma_2\cdots\sigma_7)$	${}^{2S+1}W$
0	(0 0 0 0 0 0 0)	${}^1(0\,0\,0)$
1	(1 0 0 0 0 0 0)	${}^2(1\,0\,0)$
2	(1 1 0 0 0 0 0)	${}^3(1\,1\,0)$, ${}^1(2\,0\,0)$
3	(1 1 1 0 0 0 0)	${}^4(1\,1\,1)$, ${}^2(2\,1\,0)$
4	(1 1 1 1 0 0 0)	${}^5(1\,1\,1)$, ${}^3(2\,1\,1)$, ${}^1(2\,2\,0)$
5	(1 1 1 1 1 0 0)	${}^6(1\,1\,0)$, ${}^4(2\,1\,1)$, ${}^2(2\,2\,1)$
6	(1 1 1 1 1 1 0)	${}^7(1\,0\,0)$, ${}^5(2\,1\,0)$, ${}^3(2\,2\,1)$, ${}^1(2\,2\,2)$
7	(1 1 1 1 1 1 1)	${}^8(0\,0\,0)$, ${}^6(2\,0\,0)$, ${}^4(2\,2\,0)$, ${}^2(2\,2\,2)$

从群 $U(4l+2)$开始，不止一条群链可用于 l^N 的分类，我们所选择的这一条群链，是和已列出表格供查索的文献[9] 所用的一致的。

四、高辈数 v

1. 高辈数的定义

在式(5.58)所示的群 $U(4l+2)$的以 l^N 组态波函为基的不可约表示 D_N 向群 $SP(4l+2)$的不可约表示的约化分解中，所用到的式(5.55)的 $\sigma_i=1$ 或零，并且 1 总排在零前面，如表 5.3 的第二栏所示。因此，这种类型的表示由数

$$v=\sum_{i=1}^{2l+1}\sigma_i \tag{5.60}$$

完全确定，如表5.3 所示。

拉卡称 v 为高辈数(seniority number 或 seniority)。理由是：式(5.58)右边各个由 v 所唯一确定的表示，在 N 不同的 l^N 组态分

类中都能出现。当它是该式右端第一项时，v 就等于该组态 l^N 的电子数 N。换言之，按 N 由小到大排列，表示 v 第一次出现时的那个组态 l^N 就是 l^v，以后的 l^{v+2}，$l^{v+4}\cdots l^{4l+2-v}$ 组态中都有表示 v。对于例如组态 l^{v+4} 来说，它约化中所含的表示 v 在“祖先”l^v 的表示约化分解中早已存在；并且，表示 v 在向群链 $SU(2)\times R_{2l+1}\supset SU(2)\times G_2\supset SU(2)\times R_3$ 的不可约表示分解中产生什么样的一些谱项 ${}^{2S+1}W\supset{}^{2S+1}U\tau L$ 已和 l^N 的 N 无关，即组态 l^v，$l^{v+2}\cdots$ 都包含有这同一组谱项 $(WSU\tau L)$，它们有一个共同的高辈数 v。

2. 高辈数作为状态分类量子数

将群 $U(4l+2)$ 的不可约表示 D_N 约化分解出的群 $SU(2)\times R_{2l+1}$ 的不可约表示记为

$$
\begin{aligned}
{}^{2S+1}W &= {}^{2S+1}(w_1\ w_2\cdots w_l)\\
&= {}^{2S+1}(\underbrace{2\cdots 2}_{c\text{个}}\ \underbrace{1\cdots 1}_{d\text{个}}\ \ 0\cdots 0)
\end{aligned}
$$

则可证：

$$
\begin{cases} v=2c+2S \\ d=\min(2S,2l+1-v) \end{cases} \tag{5.61}
$$

这可以通过表 5.3 直接验证。

式(5.61)表明：高辈数 v 由 S 和 W 完全决定；反过来，W 也已由 S 和 v 完全确定。所以$(v\ W\ S)$并非 3 个均独立。v 在计算中更方便，W 的群论性质更清楚。

总结本节所述，f^N 组态的状态可写为

$$
|f^N\eta SM_SLM_L\rangle=|f^Nv W\xi SM_SLM_L\rangle=|f^NvWU\tau SM_SLM_L\rangle, \tag{5.62}
$$

即

$$
\eta=vW\xi \quad 和 \quad \xi=U\tau \tag{5.63}
$$

d^N 的状态则写为

$$|d^N\eta SM_SLM_L> = |d^N vWSM_SLM_L> \tag{5.64}$$

即
$$\eta = vW \tag{5.65}$$

其中f^N或d^N指明了它们属群$U(4l+2)$的D_N表示。用这种方法所得到f^N组态的态(谱项)分类如表5.4，d^N组态的态分类见表5.5。

表 5.4 f^N 组态谱项的分类

N	v	W	U	SL
1	1	(100)	(10)	^2F
2	2	(110)	(10)	^3F
			(11)	^3PH
	2	(200)	(20)	^1DGI
	0	(000)	(00)	^1S
3	3	(111)	(00)	^4S
			(10)	^4F
			(20)	^4DGI
	3	(210)	(11)	^2PH
			(20)	^2DGI
			(21)	^2DFGHKL
	1	(100)	(10)	^2F
4	4	(111)	(00)	^5S
			(10)	^5F
			(20)	^5DGI
	4	(211)	(10)	^3F
			(11)	^3PH
			(20)	^3DGI
			(21)	^3DFGHKL
			(30)	$^3PFGHIKM$
	2	(110)	(10)	^3F
			(11)	^3PH
	4	(220)	(20)	^1DGI
			(21)	^1DFGHKL
			(22)	$^1SDGHILN$
	2	(200)	(20)	^1DGI
	0	(000)	(00)	^1S
6	6	(221)	(10)	^3F
			(11)	^3PH
			(20)	^3DGI
			(21)	^3DFGHKL
			(30)	$^3PFGHIKM$
			(31)	$^3PDFFGHHIIKKLMNO$
	4	(211)	(10)	^3F
			(11)	^3PH
			(20)	^3DGI
			(21)	^3DFGHKL
			(30)	$^3PFGHIKM$
	2	(110)	(10)	^3F
			(11)	^3PH
	6	(222)	(00)	^1S
			(10)	^1F
			(20)	^1DGI
			(30)	$^1PFGHIKM$
			(40)	$^1SDFGGHIIKLLMNQ$
	4	(220)	(20)	^1DGI
			(21)	^1DFGHKL
			(22)	$^1SDGHILN$
	2	(200)	(20)	^1DGI
	0	(000)	(00)	^1S
7	7	(000)	(00)	^8S
	7	(200)	(20)	^6DGI
	5	(100)	(10)	^6F
			(11)	^6PH

续表 5.4

N	v	W	U	SL
5	5	(110)	(10)	^{6}F
			(11)	^{6}PH
	5	(211)	(10)	^{4}F
			(11)	^{4}PH
			(20)	^{4}DGI
			(21)	$^{4}DFGHKL$
			(30)	$^{4}PFGHIKM$
	3	(111)	(00)	^{4}S
			(10)	^{4}F
			(20)	^{4}DGI
	5	(221)	(10)	^{2}F
			(11)	^{2}PH
			(20)	^{2}DGI
			(21)	$^{2}DFGHKL$
			(30)	$^{2}PFGHIKM$
			(31)	$^{2}PDFFGHHKKKLMNO$
	3	(210)	(11)	^{2}PH
			(20)	^{2}DGI
			(21)	$^{2}DFGHKL$
	1	(100)	(10)	^{2}F
6	6	(100)	(10)	^{7}F
	6	(210)	(11)	^{5}PH
			(20)	^{5}DGI
			(21)	$^{5}DFGHKL$
	4	(111)	(00)	^{5}S
			(10)	^{5}F
			(20)	^{5}DGI
7	7	(220)	(20)	^{4}DGI
			(21)	$^{4}DFGHKL$
			(22)	$^{4}SDGHILN$
	5	(211)	(10)	^{4}F
			(11)	^{4}PH
			(20)	^{4}DGI
			(21)	$^{4}DFGHKL$
			(30)	$^{4}PFGHIKM$
	3	(111)	(00)	^{4}S
			(10)	^{4}F
			(20)	^{4}DGI
	7	(222)	(00)	^{2}S
			(10)	^{2}F
			(20)	^{2}DGI
			(30)	$^{2}PFGHIKM$
			(40)	$^{2}SDFGGHIIKLLMNQ$
	5	(221)	(10)	^{2}F
			(11)	^{2}PH
			(20)	^{2}DGI
			(21)	$^{2}DFGHKL$
			(30)	$^{2}PFGHIKM$
			(31)	$^{2}PDFFGHHIIKKLMNO$
	3	(210)	(11)	^{2}PH
			(20)	^{2}DGI
			(21)	$^{2}DFGHKL$
	1	(100)	(10)	^{2}F

文献[9] 中的表格就是采用了这种符号。对 f_N 写为

$$FN:\ (2S+1)\,Li\ vWU\tau \tag{5.66}$$

其中 i 表示 (S, L) 相同的谱项中的编号，τ 选为 A 或 B；对 d^N 则写为

$$DN:\ (2S+1)\ Li\ \ vW \tag{5.67}$$

表 5.5 d^N 组态的谱项分类

N	v	W	SL	N	v	W	SL
1	1	(1 0)	^2D	4	0	(0 0)	^1S
2	2	(1 1)	^3PF		4	(2 2)	^1SDFGI
	0	(0 0)	^1S		2	(2 0)	^1DG
	2	(2 0)	^1DG	5	5	(0 0)	^6S
3	3	(1 1)	^4PF		3	(1 1)	^4PF
	3	(2 1)	^2PDFGH		5	(2 0)	^4DG
	1	(1 0)	^2D		5	(2 2)	^2SDFGI
4	4	(1 0)	^5D		3	(2 1)	^2PDFGH
	2	(1 1)	^3PF		1	(1 0)	^2D
	4	(2 1)	^3PDFGH				

第四节　亲态比系数

前几节用拉卡群链的不可约表示来标志分类 l^N 组态的状态，本节和下节分别讨论利用这个群链去帮助结构这些状态和简化这些态间的矩阵元计算。

一、态函数的亲缘式展开

1. 态函展开

因为 l^N 的每一个行列式波函都是一些项之和，而其中每项都包含第 N 个电子的一个本征函数 $\psi_N(Slm_sm_l)$，故 l^N 的一个对电子交换完全反对称化的波函 $|l^N\eta SM_SLM_L>_A$ 作为行列式波函的线性和，必可展开为

$$|l^N\eta SM_SLM_L>_A=\sum_{\bar{\Omega},\omega}|l^{N-1}\bar{\eta}\bar{S}\bar{M}_S\bar{L}\bar{M}_L>_A|m_s m_l>_N$$

$$\cdot <l^{N-1}\bar{\eta}\bar{S}\bar{M}_S\bar{L}\bar{M}_L;s m_s l m_l|l^N\eta SM_SLM_L> \qquad (5.68)$$

式中求和对

$$\bar{\Omega}\equiv\bar{\eta}\ \bar{S}\ \bar{M}_S\bar{L}\ \bar{M}_L \qquad (5.69)$$

$$\omega\equiv m_s m_l \qquad (5.70)$$

进行。令 $\Omega=\eta\ S\ M_S\ L\ M_L$ (5.71)

则式(5.68)简写为

$$|\Omega>_A=\sum_{\bar{\Omega},\omega}|\bar{\Omega}>_A|\omega>_N<\bar{\Omega};\omega|\Omega> \qquad (5.72)$$

注意上式中 $|\Omega>_A$ 和 $|\bar{\Omega}>_A$ 都是反对称化的波函。所以展开系数 $<\bar{\Omega};\omega|\Omega>$ 并不简单地是角动量耦合系数之类的系数(详见后述)。从群论角度看, $<\bar{\Omega};\omega|\Omega>$ 是群 $U(4l+2)$的不可约表示 D_{N-1} 和 D_1 直乘约化分解出不可约表示 D_N 时基矢的直乘约化系数。

式(5.72)中有贡献的 $|\bar{\Omega}>_A$ 称为 $|\Omega>_A$ 的"母体" (parents)态函, $|\Omega>_A$ 则是 $|\bar{\Omega}>_A$ 的"后代" (daughter)态函,因而此式是一种亲缘式展开。

2. 态间矩阵元

式(5.72)使态间矩阵元计算主要化为系数 $<\bar{\Omega};\omega|\Omega>$ 的计算。

(1) 单电子型算符

$$F=\sum_{i=1}^{N}f_i \qquad (5.73)$$

由于电子的等价性

$$
\begin{aligned}
{}_A\langle\Omega|F|\Omega'\rangle_A &= N\ {}_A\langle\Omega|f_N|\Omega'\rangle_A \\
&= N\sum_{\bar{\Omega}'\bar{\Omega}\omega\omega'}\langle\Omega|\bar{\Omega};\omega\rangle\ {}_A\langle\bar{\Omega}|\bar{\Omega}'\rangle_A\ \langle\omega|f_N|\omega'\rangle\langle\bar{\Omega}',\omega|\Omega'\rangle \\
&= N\sum_{\bar{\Omega}\omega\omega'}\langle\Omega|\bar{\Omega};\omega\rangle\langle\omega|f_N|\omega'\rangle\langle\bar{\Omega};\omega'|\Omega'\rangle \qquad (5.74)
\end{aligned}
$$

即除了 $\langle\bar{\Omega};\omega'|\Omega'\rangle$ 和 $\langle\Omega|\bar{\Omega};\omega\rangle$ 之外,变成简单的单电子算符 $\langle\omega|f_N|\omega'\rangle$ 的计算。

由于第二章第六节所述关于不可约表示 D_N,D_{N-1} 和 D_1 各有一个相因子可以选择,所以为了方便现已经将展开系数选成了实数

$$\langle\bar{\Omega};\omega|\Omega\rangle=\langle\Omega|\bar{\Omega};\omega\rangle \qquad (5.75)$$

(2)双电子型算符

$$G=\sum_{i>j}g_{ij} \qquad (5.76)$$

也可将态函数作"祖父"和"儿孙"的亲缘式展开来计算它的矩阵元,但实际上采用了另一种方法。

因为在式(5.76)的 $N(N-1)/2$ 项中,有 $(N-1)(N-2)/2$ 项不包括第 N 个电子,故

$${}_A\langle\Omega|G|\Omega'\rangle_A={}_A\langle\Omega|\sum_{\substack{i>j\\(\neq N)}}g_{ij}|\Omega'\rangle_A\ \frac{N}{N-2}$$

从而在上式中代入式(5.72)后得到

$${}_A\langle\Omega|G|\Omega'\rangle_A=\frac{N}{N-2}\sum_{\bar{\Omega}\bar{\Omega}'\omega}\langle\Omega|\bar{\Omega};\omega\rangle\ {}_A\langle\bar{\Omega}|\sum_{\substack{i>j\\(\neq N)}}g_{ij}|\bar{\Omega}'\rangle_A\langle\bar{\Omega}';\omega|\Omega'\rangle \qquad (5.77)$$

于是,可利用式(5.74)中已涉及的系数,从两电子系的 G 矩阵元开始,逐渐增加电子个数 N 而算出相应 l^N 组态的 $\langle\Omega|G|\Omega'\rangle$,避免

了计算另一种亲缘式展开系数。

因此，所有问题化为系数 $<\bar{\Omega};\omega|\Omega>$ 的计算。

二、系数 $<\bar{\Omega};\omega|\Omega>$ 的因子化和亲态比系数定义

1.为了计算基的直乘约化系数 $<\bar{\Omega};\omega|\Omega>$，我们不加证明地引用拉卡的一个定理：

令 A 代表群 G 的不可约表示，B 代表群 G 的子群 H 的不可约表示，b 为表示 B 的一个特殊基函(即表示 B 的某个基矢)。

设(1)群 G 每个 A 的基函直接而不是通过其线性组合作为 A 所分解成的各 B、B'… 的基函，因而可用 $A\beta Bb$ 代表 A 的一个特殊基函。其中 β 是当在 A 的分解中存在两个或多个 B 时区分这些 B 的符号。

(2)在 $A_1\times A_2$ 的分解中，A 出现不多于 1 次。

在 $B_1\times B_2$ 的分解中，B 出现不多于 1 次。

则 $<A_1\ \beta_1\ B_1\ b_1;A_2\ \beta_2\ B_2\ b_2|A\ \beta\ B\ b>$

$$=<B_1 b_1;B_2 b_2|Bb><A_1\beta_1 B_1+A_2\beta_2 B_2|A\beta B> \quad (5.78)$$

上式左端和右端第一个因子分别是群 G 和其子群 H 中基的直乘约化系数，右端第二个因子则独立于 b_1，b_2 和 b，其中“+”代表直乘。

我们看到，魏—艾定理(4.52)实际上是此定理用于矩阵元计算的一个特例。式(5.78)称为广义魏—艾定理。

2. 据式(5.78)和表式 (5.62)，展开系数 $<\bar{\Omega};\omega|\Omega>$ 可写成：

$$<\bar{\Omega};\omega|\Omega>=<l^{N-1}\bar{v}\bar{W}\bar{\xi}\bar{S}\bar{M}_S\bar{L}\bar{M}_L;sm_s lm_l|l^N vW\xi SM_S LM_L>$$

$$=<\bar{S}\bar{M}_S sm_s|SM_S><\bar{L}\bar{M}_L lm_l|LM_L><l^{N-1}\bar{v}\bar{W}\bar{\xi}\bar{S}\bar{L}|\}l^N vW\xi SL>$$

$$=<\bar{S}\bar{M}_S sm_s|SM_S><\bar{L}\bar{M}_L lm_l|LM_L><\bar{W}\bar{\xi}\bar{L}+l|W\xi L>$$

$$\cdot<l^{N-1}\bar{v}\bar{W}\bar{S}+l|\}l^N vWS> \quad (5.79)$$

式中定义的亲态比系数(coefficient of fractional parentage,简写为 cfp)

$$<l^{N-1}\overline{v}\,\overline{W}\,\overline{\xi}\,\overline{S}\,\overline{L}|\}l^N v\,W\xi\,SL>$$

$$=<\overline{W}\overline{\xi}\overline{L}+l|W\xi\,L><l^{N-1}\overline{v}\,\overline{W}\overline{S}+l|\}l^N v\,W\,S> \tag{5.80}$$

上式右端第 2 个因子对应群链 $U(4l+2)\supset SP(4l+2)\supset SU(2)\times R_{2l+1}$,第 1 个因子对应群链 $R_{2l+1}\supset G_2\supset R_3$。对组态 d^N,没有群G_2,也没有它的不可约表示符号 $\xi=(U\tau)$。由前节四所述,上式的因子中同时存在 v 和 W 时可略去一个。

将式(5.79)代入式(5.68)中,并和下式的未反对称波函

$$|l^N\eta SM_SLM_L>_{NA}=\sum_{\substack{\overline{M}_S m_s\\ \overline{M}_L m_l}}|l^{N-1}\overline{\eta}\,\overline{S}\,\overline{M}_S\overline{L}\,\overline{M}_L>_A|m_s\,m_l>_N$$

$$<\overline{S}\,\overline{M}_S sm_s|SM_S><\overline{L}\,\overline{M}_L l\,m_l|LM_L> \tag{5.81}$$

比较,不难看出式(5.68)就是将式(5.80)的 cfp 乘上式(5.81)并完成对 $\overline{\eta}\,\overline{S}\,\overline{L}$ 的求和,这是为了在将第 N 个电子加到 l^{N-1} 组态上时,对仅进行了角动量耦合的 l^N波函完成对 N 电子交换的完全反对称化。这和行列式型波函不同,后者是先构成反对称化的(M_S 和 M_L 确定的)各行列式,再线性组合这些行列式以得到总角动量 S 和 L 的共同本征态。

例如,3 个等价 p 电子的属于谱项 ^2D 的下述定态就为两项未反对称化的波函分别乘以(值为 $\pm 1/\sqrt{2}$ 的)cfp之和:

$$|p^3\,{}^2D\,\frac{1}{2}\,0>_A=\frac{1}{\sqrt{2}}[\,|p^2\,({}^3P)\,p\,{}^2D\,\frac{1}{2}\,0>_{NA}-|p^2\,({}^1D)\,p\,{}^2D\,\frac{1}{2}\,0>_{NA}]$$

这里 $|p^2(^3P)p^2D\,\frac{1}{2}\,0>_{NA}$

$$=\sqrt{\frac{2}{3}}\,[\sqrt{\frac{1}{6}}\,|^3P\,11>_A\bar{1}^-+\sqrt{\frac{2}{3}}\,|^3P10>_A0^-+\sqrt{\frac{1}{6}}\,|^3P1\bar{1}>_A1^-]$$

$$-\sqrt{\frac{1}{3}}\,[\sqrt{\frac{1}{6}}\,|^3P01>_A\bar{1}^++\sqrt{\frac{2}{3}}\,|^3P\,00>_A0^++\sqrt{\frac{1}{6}}\,|^3P0\bar{1}>_A1^+]$$

$$|p^2\ (^1D\ )p^2D\,\frac{1}{2}\,0>_{NA}$$

$$=\sqrt{\frac{1}{2}}\,[\,|^1D\,01>_A\bar{1}^+-|\,^1D\,0\bar{1}>_A1^+]$$

其中:例如 $\bar{1}^+$ 表示第 3 个 p 电子的 $m_l=-1$、$m_s=\frac{1}{2}$ 的态,而 $|^3PM_SM_L>_A$ 和 $|^1DM_SM_L>_A$ 则是组态 p^2 的分别属于谱项 ^3P和^1D 的定态。它们在 Slater 方法中被写成 2×2 的行列式的线性组合。若以 Slater 型波函代入,则 $|p^3\,{}^2D\,\frac{1}{2}\,0>_A$ 最终可化成 3×3 的行列式的线性组合。可是,在拉卡方法中,如后节所述,各种多电子态间的矩阵元已表为张量算符公式,而在所涉约化元的计算中已用过式 (5.72)和(5.79)中的cfp等,所以通常并不再涉及波函数 (5.72)的具体结构。我们看到,正是由于反对称化和角动量耦合双重要求,这种波函结构比较复杂。

三、亲态比系数的因子化和计算

(1) 为了计算式 (5.80)的cfp,对 f^N 组态,可将其右端第 1 个因子再分解为两个因子

$$<\overline{W}\bar{\xi}\overline{L}+l|W\xi L>=<\overline{U}\bar{\tau}\overline{L}+l|U\tau L><\overline{W}\overline{U}+l|\,WU> \quad (5.82)$$

于是,对 f^N ,式 (5.80)被进一步因子化并可简写为

$$<l^{N-1}\bar{v}\bar{W}\bar{U}\bar{\tau}\bar{S}\bar{L}|\}l^N v W U \tau SL>$$

$$=<\bar{U}\bar{\tau}\bar{L}+l|U\tau L><\bar{W}\bar{U}+l|WU><l^{N-1}\bar{v}\bar{S}+l|\}l^N v S> \tag{5.83}$$

(2) 这些 cfp 并不容易计算[8]，但计算一次后就可一劳永逸。因为 p^N，d^N，f^N 的 cfp 现已被完全算出并列表[9]，我们只极简单地提一下计算的原则。

计算中，首先要计入式(5.72)中的态 $|\Omega>_A$ 对 N 电子交换反对称化条件。其次，这些态的正交归一性所导致的条件

$$\sum_{\bar{\Omega}\omega} <\Omega|\bar{\Omega};\omega><\bar{\Omega};\omega|\Omega'>=\delta_{\Omega\Omega'}$$

也要广泛利用，并化为 cfp 满足的方程

$$\sum_{\bar{\eta}\bar{S}\bar{L}} <l^N\eta SL\{|l^{N-1}\bar{\eta}\bar{S}\bar{L}><l^{N-1}\bar{\eta}\bar{S}\bar{L}|\}l^N\eta'S'L'>=\delta_{\eta\eta'}\delta_{SS'}\delta_{LL'} \tag{5.84}$$

再化成式(5.83)右端 3 个因子满足的方程。

在系数 $<l^{N-1}\bar{v}\bar{S}+l|\}l^N v S>$ 的计算中，因为第N 个电子波函是群 $SU(2)$ 的 $D^{1/2}$ 表示基及群 $SP(4l+2)$ 的 $(1\,0\,0\cdots0)$ 表示基，所以，对于给定的 (vS)，只有 $\bar{S}=S\pm\frac{1}{2}$ 和 $\bar{v}=v\pm1$ 的 4 个上述系数。因而，可通过计算其本征值已知的一些算符的矩阵元而获得包括 cfp (5.80) 的方程。为了避免计算式 (5.80) 中的 $<\bar{W}\bar{\xi}\bar{L}+l|W\xi L>$，可选择其本征值不依赖于 L 的算符，例如 $\sum_{i>j} S_i\cdot S_j$。所得结果可表为其自变量的代数函数。

式(5.82)中的两个因子的计算则很不相同，一般是从低维表示开始进行链计算。例如 $<\bar{U}\bar{\tau}\bar{L}+l|U\tau L>$ 的计算是从最低维的 $\bar{U}$ 表示开始，并将群 G_2 的生成元 $V_q^{(5)}$分成作用于母体和附加电子的两部份分别作用，还用到算符平移技术。计算过程难以统一方式描述，结果也难以表达为代数函数。

最后，我们指出，和 l^N 共轭的组态 l^{4l+2-N} 的 cfp 可用 l^{N+1} 的

cfp 表为

$$< l^{4l+1-N}\overline{\eta}\,\overline{S}\,\overline{L}|\}l^{4l+2-N}\eta SL >$$

$$=\xi(-1)^{L+\overline{L}+S+\overline{S}-l-1/2}\left[\frac{(N+1)[\overline{L}][\overline{S}]}{(4l+2-N)[L][S]}\right]^{1/2} < l^{N}\eta SL|\}l^{N+1}\overline{\eta}\,\overline{S}\,\overline{L} > \tag{5.85}$$

式中 $\xi=(-1)^{(\bar{v}-1)/2}$ ($N=2l$ 时)或 1 (其它)。

这个式子减少了需计算的 cfp，并在查表时要用到。

第五节　l^N 组态原子的约化矩阵元

将上节求出的 cfp 代入式(5.79)中，完成式(5.74)或(5.77)对($\overline{\Omega}$，ω，ω')的求和就可以求得多电子原子算符的矩阵元。由于这些算符又是某些拉卡群的广义张量，利用这种性质和广义魏格纳—艾卡定理，常可大大减少计算工作量。本节简述这种性质及利用这些性质计算出的结果的表述形式。

一、单位张量型算符 $V_q^{(k)}$ 的约化元

1. 约化元公式

这里的算符定义如式(5.4)

令　　$$\theta=W\xi SL=WU\tau SL \tag{5.86}$$

则 cfp (5.83)可简写为[注意(vWS)中的 v 或 W 可省去]

$$<\overline{\theta}|\}\theta> = < l^{N-1}\overline{W}\,\overline{\xi}\,\overline{S}\,\overline{L}|\}l^{N}W\xi SL > \tag{5.87}$$

将式(5.87)代入(5.79)，再代入式(5.74)得到:

$$<\Omega|V_q^{(k)}|\Omega'> = N\sum_{\substack{\overline{\theta}\,\overline{M}_S\,\overline{M}_L\\ m_l'\,m_s\,m_l}} <\overline{S}\,\overline{M}_S s m_s|SM_S><\overline{L}\,\overline{M}_L l m_l|LM_L><\theta\{|\overline{\theta}>$$

$$<\bar{S}\bar{M}_S sm_s|SM_S'><\bar{L}\bar{M}_L lm_l|LM_L'><\bar{\theta}|\}\theta> \cdot <lm_l|v_q^{(k)}|lm_l'>$$

上式中单电子矩阵元可利用式(4.52)和(4.59)算出。再根据式(3.114)将各C－G系数化成3j符号，并用式(3.121)和(3.130)完成求和，得到：

$$<\Omega|V_q^{(k)}|\Omega'> = <l^N W\xi SM_S LM_L|V_q^{(k)}|l^N W'\xi'S'M_S'L'M_L'>$$

$$= N\sum_{\bar{\theta}} <\theta\{|\bar{\theta}> <\bar{\theta}|\}\theta'>\{[L][k][L']\}^{1/2}(-1)^{\bar{L}+L+l+k}\begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & \bar{L} & l \end{Bmatrix}$$

$$\cdot \delta_{SS'}\delta_{M_S M_S'}(-1)^{L-M_L}\begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M_L' \end{pmatrix} \tag{5.88}$$

再利用魏格纳—艾卡定理(4.52)，就得到约化元

$$<l^N WU\tau SL\|V^{(k)}\|l^N W'U'\tau'S'L'>$$

$$= N\delta_{SS'}\{[L][k][L']\}^{1/2}\sum_{\bar{\theta}}<\theta\{|\bar{\theta}><\bar{\theta}|\}\theta'>(-1)^{\bar{L}+L+l+k}\begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & \bar{L} & l \end{Bmatrix} \tag{5.89}$$

它主要是cfp和6j符号的乘积对$\bar{\theta}$的求和，这个求和比较麻烦。易见它满足

$$<\eta SL\|V^{(k)}\|\eta'S'L'>$$

$$= (-1)^{L-L'}<\eta'S'L'\|V^{(k)}\|\eta SL> \tag{5.90}$$

还可证

$$<\eta SL\|V^{(k)}(4l+2-N)\|\eta'S'L'>$$

$$= -(-1)^k<\eta SL\|V^{(k)}(N)\|\eta'S'L'> \tag{5.91}$$

2.约化元计算及结果

计算中可利用算符在拉卡群中的变换性。例如，可证$[V^{(2)}, V^{(4)}, V^{(6)}]$为群$G_2$不可约表示$U''=(20)$的基，$[V^{(1)}, V^{(5)}]$为$U''=(11)$、$V^{(3)}$为$U''=(10)$的基，从而根据由广义魏格纳—艾卡定理(5.78)所析出的对应群链$G_2\supset R_3$的因子可证约化元(5.89)正比于

$$(-1)^{L-1+L'}[L]^{1/2}<U''k+U'\tau'L'|U\tau L>$$

它给出此约化元对L,k,L'的依赖关系，比例因子可通过运用式(5.89)一次而得到。例如，当$k=2,4,6$时可得到关系

$$<f^6(210)(21)^5L\|V^{(k)}\|f^6(111)(10)^5F>$$

$$=(-1)^{L+1}[L]^{1/2}(2)^{-1/2}<(20)k+(10)F|(21)L> \qquad (5.92)$$

式中$L=2,3,4,5,7,8$(参看表5.2)，共18个约化元。所以利用cfp计算中得到的系数$<(20)k+(10)F|(21)L>$，只用了式(5.89)一次，就可以算出18个约化元。此外，还可利用式(5.92)的左端正比于

$$<f^3(210)(21)^2L\|V^{(k)}\|f^3(100)(10)^2F>$$

的关系(比例系数不依赖k和L值)，将它和f^3的约化元联系起来，等等。

文献[9]已列出了p^N,d^N,f^N的$k=2,3,4,5,6$的$U^{(k)}=V^{(k)}/\sqrt{2k+1}$的约化元。此外，可证：

$$<l^N\eta SL\|U^{(1)}\|l^N\eta'S'L'>=\delta_{\eta\eta'}\delta_{SS'}\delta_{LL'}\left(\frac{L(L+1)[L]}{l(l+1)[l]}\right)^{1/2} \qquad (5.93)$$

$$<l^N\eta SL\| U^{(0)}\|l^N\eta' S' L'> = \delta_{\eta\eta'}\delta_{SS'}\delta_{LL'}N\left(\frac{[L]}{[l]}\right)^{1/2} \qquad (5.94)$$

$U^{(k)}$约化元的这些公式在例如晶场光谱拟合分析中很有用，见式(7.23)和(7.81)。

我们看到，用拉卡方法算矩阵元时，确实并不涉及波函数的显式表达，主要是用魏—艾定理和查约化元表。要用波函数的详细形式时，可利用 cfp 表及 C－G 系数从 l^1 的波函逐次推到 l^N 的波函。

二、直乘张量 $W_{\pi q}^{(\chi k)}$的约化元

1. 约化元公式

类似地，可得直乘张量(5.38)的约化元

$$<l^N W\xi SL\| W^{(\chi k)}\|l^N W\xi' S' L'>$$

$$=N\{[S][\chi][S'][L][k][L']\}^{1/2}\sum_{\bar{\theta}}<\theta\{|\bar{\theta}><\bar{\theta}|\}\theta'>$$

$$(-1)^{\bar{S}+s+S+\chi+\bar{L}+l+L+k}\cdot\begin{Bmatrix} S & \chi & S' \\ s & \bar{S} & s\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & \bar{L} & l\end{Bmatrix} \qquad (5.95)$$

这里也涉及对$\bar{\theta}$的求和，类似于(5.89)。它满足

$$<\eta' S' L'\| W^{(1k)}\|\eta SL>$$

$$=(-1)^{L'-L+S'-S}<\eta SL\| W^{(1k)}\|\eta' S' L'>$$

$$<\eta SL\| W^{(1k)}(4l+2-N)\|\eta' S' L'>$$

$$=(-1)^k<\eta SL\| W^{(1k)}(N)\|\eta' S' L'>$$

2. 约化元计算和结果

可证：类似于式(4.48)和式(4.51)的关系，当 $\chi_1+k_1=$ 奇时，$W_{\pi_1 q_1}^{(\chi_1 k_1)}|l^2\chi_2\pi_2k_2q_2>$ 和对易式(5.48)完全类似。换言之，在生成元为 $\chi_1+k_1=$ 奇 的 $W_{\pi_1 q_1}^{(\chi_1 k_1)}$ 的群 $SP(4l+2)$，R_{2l+1} 和 G_2 中，算符 $W_{\pi_2 q_2}^{(\chi_2 k_2)}$ 和波函 $|l^2\chi_2\pi_2k_2q_2>$ 为同一种不可约表示的基。借助于对 l^2 波函所属表示的分析等，可证下述对简化矩阵元计算有用的性质：

(1)在群 $SP(4l+2)$ 中：

$\chi+k=$ 偶的 $2l(4l+3)$ 个 $W_{\pi q}^{(\chi k)}$ 属一个不可约表示$(110\cdots0)$，有如表5.3中 $v=2$ 情形。

$\chi+k=$ 奇的 $(2l+1)(4l+3)$ 个 $W_{\pi q}^{(\chi k)}$ 属$(20\cdots0)$[属这个表示的波函被泡里原理所排除]。

(2)在群 R_{2l+1} 中：对于给定的(χ,π)，$k=$ 偶的 $l(2l+3)$ 个 $W_{\pi q}^{(\chi k)}$ 属$(20\cdots0)$；$k=$ 奇的 $l(2l+3)$ 个 $W_{\pi q}^{(\chi k)}$ 属$(110\cdots0)$。

(3)在群 G_2 中：对于给定的(χ,π)，27个 $k=2,4,6$ 的 $W_{\pi q}^{(\chi k)}$ 属(20)；14个 $k=1,5$ 的 $W_{\pi q}^{(\chi k)}$ 属$(1\,1)$；7个 $k=3$ 的 $W_{\pi q}^{(\chi k)}$ 属(10)。

此外，前已述及式(5.47)的 $V^{(k)}=\sqrt{2}\ W^{(0k)}$ 在 G_2 群中对称性的应用，不再赘述。

文献[9]已列出了为计算旋轨耦合能 $\sum_i(\vec{s}_i\cdot\vec{l}_i)\xi_i$ 所需用到的 p^N，d^N，f^N 的 $V^{(11)}=W^{(11)}/\sqrt{2\times3}$ 的约化元。

三、库仑作用双粒子型算符的约化元

在第六节要讲到，f^N 原子中 N 个 f 电子的库仑作用能可表为：

$$H_Q=\sum_{i>j}^{N}[7F_0(v_i^{(0)}\cdot v_j^{(0)})+84F_2(v_i^{(2)}\cdot v_j^{(2)})$$
$$+154F_4(v_i^{(4)}\cdot v_j^{(4)})+924F_6(v_i^{(6)}\cdot v_j^{(6)})] \qquad (5.96)$$

式中 $F_k(k=0,2,4,6)$是涉及一对电子的径向积分，它和Slater积分F^k的关系如下：

$$
\begin{aligned}
F_0 &= F^0 \\
F_2 &= \left(\frac{1}{3\times 5}\right)^2 F^2 \\
F_4 &= \left(\frac{1}{3\times 11}\right)^2 F^4 \\
F_6 &= \left(\frac{5}{3\times 11\times 13}\right)^2 F^6
\end{aligned}
\tag{5.97}
$$

其中

$$
F^k = e^2\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_{nl}(r_i)^2 R_{nl}(r_j)^2 r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j \tag{5.98}
$$

式中 $R_{nl}(r)$是单电子径向波函，$r_>$ 和 $r_<$ 分别是 r_i 和 r_j 中的大者和小者。对 f 电子，$l=3$。

式(5.96)中的$(v_i^{(k)}\cdot v_j^{(k)})$是群$R_3$不可约表示的基，但在拉卡群链中并没有简单的变换性。拉卡根据群表示论通过线性变换把上式写成:

$$
H_Q = e_0E^0 + e_1E^1 + e_2E^2 + e_3E^3 \tag{5.99}
$$

其中 $e_0 = 7\sum_{i>j} v_i^{(0)}\cdot v_j^{(0)}$

对应(0 0 0)(0 0)0

$$
e_1 = \sum_{i>j}[9(v_i^{(0)}\cdot v_j^{(0)})+2(v_i^{(2)}\cdot v_j^{(2)})+2(v_i^{(4)}\cdot v_j^{(4)})+2(v_i^{(6)}\cdot v_j^{(6)})]
$$

对应(0 0 0)(0 0)0

$$
e_2 = \sum_{i>j}[286(v_i^{(2)}\cdot v_j^{(2)})-260(v_i^{(4)}\cdot v_j^{(4)})+70(v_i^{(6)}\cdot v_j^{(6)})]
$$

对应(400)(40)0 (5.100)

$$
e_3 = \sum_{i>j}[22(v_i^{(2)}\cdot v_j^{(2)})+8(v_i^{(4)}\cdot v_j^{(4)})-14(v_i^{(6)}\cdot v_j^{(6)})]
$$

对应(2 2 0)(2 2)0

即分别为群 $R_7 \supset G_2 \supset R_3$ 的不可约表示 $WUL=(w_1\ w_2\ w_3)(u_1\ u_2)L$ 的基矢。它们的矩阵元可以利用群论性质而算出。式(5.99)中的拉卡参量不难以 F_k 表为

$$
\begin{aligned}
E^0 &= F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6 \\
E^1 &= (70F_2 + 231F_4 + 2002F_6)/9 \\
E^2 &= (F_2 - 3F_4 + 7F_6)/9 \\
E^3 &= (5F_2 + 6F_4 - 91F_6)/3
\end{aligned}
\tag{5.101}
$$

文献[9] 已经列出了 f^N 组态中，式(5.99)的 H_Q 在以 $(WU\tau SL)$ 标志的各谱项间的非 0 矩阵元[1)]，并表为拉卡参量(5.101)的线性组合形式。但文献中则常用Slater 积分 F^k 作为能量参数，所以变换式(5.101)和(5.97)是有用的。

对于 p^N 和 d^N，其库仑能 H_Q 也有类于(5.96)的表式，但 d^N 无需 $k=6$ 的项，p^N 无需 $k=4,6$ 的项，因它们的矩阵元不满足 Δ 关系而为零。有贡献的项也表为 F_k 乘以对应算符的线性组合，但组合系数和式(5.96)不同，F_k 和 F^k 的关系也不同：

对于 d^N：

$$
\begin{aligned}
F_0 &= F^0 \\
F_2 &= \left(\frac{1}{7}\right)^2 F^2 \\
F_4 &= \left(\frac{1}{3\times 7}\right)^2 F^4
\end{aligned}
\tag{5.102}
$$

对于 p^N：

$$
\begin{aligned}
F_0 &= F^0 \\
F_2 &= \left(\frac{1}{5}\right)^2 F^2
\end{aligned}
\tag{5.103}
$$

1）注意到 H_Q 在群 R_3 中是标量且和自旋无关，故此矩阵元仅当初末态有相同的 S、M_S、L 和 M_L 时才不为 0，且和 M_S、M_L 值无关。

文献 [9] 也给出了 H_Q 在 p^N 和 d^N 组态内各谱项间的非 0 矩阵元，并表为 slater 积分 F^k 的线性组合形式。但文献中对 d^N 则常用如下的拉卡参量 A，B 和 C 作为能量参量：

$$
\begin{aligned}
A &= F_0 - 49F_4 \\
B &= F_2 - 5F_4 \\
C &= 35F_4
\end{aligned}
\tag{5.104}
$$

所以变换式(5.102)和(5.104)等也是有用的。

第六节　多电子原子能级的光谱拟合

本节讨论多电子原子(离子)的各种相互能及其矩阵元公式，以及利用这些公式和约化元表格，对 f^N 和 d^N 原子光谱进行的能级拟合。最后讨论外磁场中原子能级塞曼 (Zeeman) 分裂能的计算公式。

在原子的中心场近似方法中，首先将核和内部满壳层电子合起来作为原子实，从而集中研究未满壳层电子体系的能量。内壳层电子体系自身的能量在所讨论的光谱问题中是“冻结”的常数；至于它们(与核一起)和每个价电子的相互作用，因原子实是球对称的核满壳层，在暂不计自旋－轨道耦合能时与该价电子波函数的空间取向、自旋取向均无关[只和价电子的 (nl) 有关]。从而，这种作用能被吸收到价电子的能量 ε_{nl} 中。所以我们可以只研究价电子体系、并认为每个价电子都在原子实产生的中心场中运动，这个场使每个价电子具有确定的量子数 $(nl\ m_l\ s\ m_s)$ 和能量 ε_{nl}。

在 l^N 组态内的光跃迁 $(l \to l)$ 前后，价电子体系的零级能量 $\sum_i \varepsilon_{nl}(i)$ 是不变的。故原子实和价电子的这种相互作用能在光谱中观察不到，只观测到 l^N 组态内由于 N 个价电子间库仑作用和 N 电子系的旋－轨耦合能所导致的能级分裂；在组态间的光跃迁，例如 $l^N \to l^{N-1}l'$(即 $l \to l'$)的跃迁中，光子能量主要由 $(\varepsilon_{nl'} - \varepsilon_{nl})$、

其次由 N 个价电子间作用等所决定。其中 $(\varepsilon_{nl'}-\varepsilon_{nl})$ 作为参量可拟合或计算得到;在初态中 N 个价电子是等价电子,而在末态 $(l^{N-1}\,l')$ 中,$(N-1)$ 个电子则是同一次壳层的等价电子,其间作用(使组态 l^{N-1} 分裂为光谱项)一般比 l 和 l' 电子的作用重要。所以,等价电子组态(l^N 或 l^{N-1})内各光谱项 ^{2S+1}L(或多重态 $^{2S+1}L_J$)及其相对能量的研究具有基本的意义。本节即集中于此。有了这个基础,再耦合一个不同次壳层的电子,就可不含糊的定义 $(l^{N-1}\,l')$ 的态和研究其项能等等了。

下面我们首先研究 l^N 体系的各种能量。

一、库仑作用能 H_Q

N 个价电之间的库仑作用

$$H_Q=\sum_{i<j}^{N}e^2/r_{ij} \tag{5.105}$$

通常被视为 N 个电子间最重要的作用(它使 N 电子系的能量依赖于此体系的总轨道角动量 L^2 并通过泡里原理— 波函反对称化而也依赖于总自旋角动量 S^2),然后再考虑别的作用,即采用 LS 耦合表象。

易见 $\quad r_{ij}^{-1}=(r_i^2+r_j^2-2r_i r_j\cos\omega_{ij})^{-1/2}$

$$=\{r_>^2[1+(\frac{r_<}{r_>})^2-2(\frac{r_<}{r_>})\cos\omega_{ij}]\}^{-1/2}$$

式中 ω_{ij} 是 $\vec{r}_i$ 和 $\vec{r}_j$ 间夹角。

利用公式 $\quad (1+r^2-2r\cos\omega)^{-1/2}=\sum_{k=0}^{\infty}r^k P_k(\cos\omega)$

及 $\quad P_k(\cos\omega)=\frac{4\pi}{2k+1}\sum_q Y_k^q(\theta_i,\varphi_i)^* Y_k^q(\theta_j,\varphi_j)$

$$=\sum_q(-1)^q C_{-q}^{(k)}(i)C_q^{(k)}(j)=C_i^{(k)}\cdot C_j^{(k)}$$

故式(5.105)成为

$$H_Q = e^2 \sum_{i<j} \sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \left(c_i^{(k)} \cdot c_j^{(k)}\right) \tag{5.106}$$

式中 $c^{(k)}$ 的定义如式(4.64)。对 k 的求和本涉及无穷项,但当 H_Q 在 l^N 电子组态内求矩阵元时,k 为奇及 $k>2l$ 的项因分别不满足宇称及 $\Delta(l,k,l)$ 关系而没有贡献,因此 $l=3$ 时,仅 $k=0,2,4,6$ 的项有贡献。

由式(4.63)及(4.59)有:

$$\langle l \| c^{(k)} \| l \rangle = (-1)^l [l][k]^{-1/2} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle l \| v^{(k)} \| l \rangle$$

再注意到:用式(4.72)计算 l^2 体系态中 $c_1^{(k)} \cdot c_2^{(k)}$ 的矩阵元时涉及 $\langle l \| c_1^{(k)} \| l \rangle \langle l \| c_2^{(k)} \| l \rangle$,可将(5.106)中的标积改写

$$c_i^{(k)} \cdot c_j^{(k)} = (-1)^{2l} [l]^2 [k]^{-1} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 v_i^{(k)} \cdot v_j^{(k)}$$

以 $l=3$ 代入上式,再注意到式(5.98)和(5.97),即可将式(5.106)改写成式(5.96)。对 p^N 和 d^N 可仿此处理。

据前节所述,可直接由文献[9] 查得 H_Q 在 l^N 各谱项间的矩阵元,表为径向积分 E^i $(l=3)$ 或 F^k $(l=1,2)$ 的线性组合,也可转换为 F^k $(l=3)$ 或 A,B,C $(l=2)$ 的线性组合。注意,由于是等价电子组态,通常的交换作用参量 G^k 和库仑作用参量 F^k 相等,两种能量已并在一起,自然地包括在上述由反对称态 $|\Omega\rangle_A$ 计算出的矩阵元中。

H_Q 的矩阵元选择定则为 $\Delta S = \Delta L = 0$ (及 $\Delta M_S = \Delta M_L = 0$),已为前述。这是因为 N 个价电子作为一个体系运动在中心场中,H_Q 是这个体系的内作用。

二、旋轨耦合能 H_{Sl}

$$H_{sl}=\sum_i \xi_{nl}(r_i)\vec{s}_i\cdot\vec{l}_i \tag{5.107}$$

其中
$$\xi_{nl}(r)=-\frac{e}{2m^2c^2}\ \frac{1}{r}\ \frac{\partial V(r)}{\partial r}$$

式中 $V(r)$ 是电子在其中运动的中心场势，m 和 c 分别为电子质量及光速。

若 $V(r)$ 采用库仑势 Z_ce/r 近似，则旋轨耦合常数

$$\xi_{nl}=<nl|\xi_{nl}(r)|nl>\hbar^2=\hbar^2\int R_{nl}(r)^*\xi_{nl}(r)R_{nl}(r)r^2dr$$

$$=\frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2a_0^3}\ \frac{Z_c^4}{n^3l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

式中 a_0 为玻尔半径 $\hbar^2/me^2$，$R_{nl}(r)$ 为类氢径函。因为壳层屏蔽的不完善和镧系收缩(见第七章第六节)，稀土 $(4f)^N$ 离子的 Z_c 比较大，ξ_{4f} 常大于 $2\times10^3\text{cm}^{-1}$，约比 $(3d)^N$ 离子的 ξ_{3d} 大近一个量级，几乎和 H_Q 同样重要。

由于式(5.42)及(4.62)，从约化元关系看有：

$$\sum_i\vec{s}_i\cdot\vec{l}_i=\left[\frac{l(l+1)(2l+1)}{3\cdot\ 2}\right]^{1/2}\sum_i t_i^{(1)}\cdot v_i^{(1)} \tag{5.108}$$

故 H_{sl} 的矩阵元可用式(4.72)计算为

$$<l^N\eta SLJM|H_{sl}|l^N\eta'S'L'J'M'>$$

$$=\xi_{nl}\sum_i<l^N\eta SLJM|\vec{s}_i\cdot\vec{l}_i|l^N\eta'S'L'J'M'>$$

$$=\xi_{nl}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{S'+L+J}\begin{Bmatrix} S' & L' & J \\ L & S & 1 \end{Bmatrix}\sum_{i\eta''}<l^N\eta S\|s_i\|l^N\eta''S'>$$

$$\cdot<l^N\eta''L\|l_i\|l^N\eta'L'>$$

$$=\xi_{nl}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{S'+L+J}\begin{Bmatrix} S' & L' & J \\ L & S & 1 \end{Bmatrix}\left[\frac{l(l+1)(2l+1)}{2\cdot 3}\right]^{1/2}$$

$$\cdot<l^N\eta SL\|W^{(11)}\|l^N\eta'S'L'> \tag{5.109}$$

式中 $<l^N\eta SL\|W^{(11)}\|l^N\eta'S'L'>$

$$=\sum_{i\eta''}<l^N\eta S\|t_i^{(1)}\|l^N\eta''S'><l^N\eta''L\|v_i^{(1)}\|l^N\eta'L'>$$

$$=N\sum_{\eta''}<l^N\eta S\|t^{(1)}\|l^N\eta''S'><l^N\eta''L\|v^{(1)}\|l^N\eta'L'> \tag{5.110}$$

可证这里的约化元就是$\chi=k=1$时式(5.95)的约化元，并等于$\sqrt{6}V^{(11)}$的约化元，而$V^{(11)}$的约化元可从文献[9]中查到。

由式(5.109)及(5.110)看出，H_{sl}矩阵元的选择定则是

$$\Delta J=\Delta M=0 \tag{5.111}$$

$$\Delta S,\Delta L=0,\pm 1 \tag{5.112}$$

理由是：$\hat{s}_i$作为一阶球张量和$\hat{S}$满足式(4.51)的对易关系，且S不是$\hat{s}_i$的本征值因而不满足式(4.57)。$\hat{l}_i$和$\hat{L}$的关系亦然，故有式(5.112)；同时，由式(4.69)，$\vec{s}_i\cdot\vec{l}_i=-\sqrt{3}\,[s_i^{(1)}l_i^{(1)}]_0^{(0)}$作为零级混合张量乘积和$J$满足式(4.51)关系，故有式(5.111)。

三、组态相互作用[10]：

价电子间作用 H_Q 的存在及价电子对原子实的穿透等，使每个价电子都并不真在一个中心场中运动，从而价电子系的态应按所有原(离)子组态构成的完全系展开。为计入这种效应，通常要考虑最重要的作用 H_Q 导致的组态混合修正。即对于 $<l^N\psi|H_Q|l^N\psi'>$ 加上修正项：

$$c(\psi,\psi')=-\sum_{\tau}\frac{<l^N\psi|H_Q|m_\tau><m_\tau|H_Q|l^N\psi'>}{E}$$

$$=\sum_k p^k<l^N\psi|\sum_{i<j}(v_i^{(k)}\cdot v_j^{(k)})|l^N\psi'> \qquad (5.113)$$

其中：$|m_\tau>$ 是微扰组态的态，E 是该微扰组态和组态 l^N 的能量差；p^k 包括径向积分参量和能差 E 等，后一式是通过复杂的张量算符方法由前一式导出的。

可以看出，式(5.113)中 k 为偶的项和式(5.106)中 H_Q 的矩阵元有类同形式。当 F^k 和 p^k 都作为参量时，它们会合并在一起，即这些组态修正已被自然包括；可以证明，式(5.113)中 k 为奇的项的和可改写成能量矩阵的如下附加对角元

$$H_I=\delta_{\psi\psi'}[\alpha L(L+1)+\beta G(G_2)+\gamma G(R_7)] \qquad (5.114)$$

式中 $G(G_2)$ 和 $G(R_7)$ 分别为群 G_2 和 R_7 的卡塞米尔算子在 ψ 所属表示中的本征值，如表 5.1 和表 5.2 所示；α，β，γ 亦被处理为反映组态混合作用的参量。p^N，d^N 离子只有上式第一项的修正。

除此而外，f^N 离子的部分组态作用还等效于三体作用，其参量由 T^i $(i=2,3,4,6,7,8)$ 描写。

四、其它磁相互作用[10]

由多电子体系的相对论性理论可导出除 H_{sl} 以外的其它精细

的磁作用。

1. 轨道－轨道作用

参量是 Marvin 径向积分 M^0, M^2, M^4。可化成式(5.114)形式，等效于修正 α, β, γ。

2. 自旋－其它轨道作用

可化为两部分之和，其中每部分都包含 Marvin 参量。主要部分正比于 H_{sl} 的矩阵元，等效于修正 ξ_{nl}。

3. 自旋－自旋作用

也以 Marvin 积分为参量，影响较小。

五、能级的参量拟合

综上所述，我们据拉卡代数和群论，主要分析了状态按角动量及附加量子数的分类，并通过不可约球张量算符方法给出了多电子系各种能量矩阵元的角向因子。这些能量矩阵元表达式中含有各种径向积分参量，而这些参量依赖于单电子径向波函数 $R_{nl}(r)$。

现在已有各种从头计算的或半经验的、自洽或非自洽的，相对论的或非相对论的计算机程序计算 $R_{nl}(r)$。但那是专门的领域和工作，和通常的光谱数据拟合分析互相独立、平行并相辅相成。

光谱的能量拟合，例如对 f^N 离子：首先用上述方法作出 $(H_Q+H_{sl}+H_I+\cdots)$ 的能量矩阵。这个矩阵可按 J 分块，且对某一个 J 矩阵，可选例如 $J=M$ 的态 $|f^N\eta_i S_i L_i JJ>$ 为表象的基（η_i，S_i，L_i 取各种值）；赋于 $F^2, F^4, F^6, \xi_{nf}, \alpha, \beta, \gamma$ 等以一定值即可得到能量的数字矩阵；对角化它，使其本征值和实测的各峰位置相对应。调节这些参量值，使这个对应给出的平方差最小，则各峰被指定，同时参量值被确定。对角化以后的实际态按其主要成分标为 $|f^N[\eta SL]JJ>$，它是各 $|f^N\eta_i S_i L_i JJ>$ 的线性迭加，称为中间耦合（意指它不是 $L-S$ 耦合极限情况）表象的基。

拟合中有选参量初值问题，参考谱形、谱强、谱位而预指定和重新指定等问题，兹不赘述；得到的波函，严格说，必须能够据之算出正确的其它物理量以后，方可确信其正确性。

f^N 离子由于 H_Q 和 H_{sl} 同样重要且它们参量的相对大小因对象而异，所以一般不能简单统一地用参量式写出某 f^N 离子的各多重项 ${}^{2S+1}L_J$ 的项能。故一般是对具体原(离)子给出其能级图。但有关能级图上标出的 $\eta^{2S+1}L_J$，实际是该能级波函的主要成分。在 ξ_{nf} 很大时，这种标志常不准确，如第四章第四节所述。例如，图 5.4 是 Sm 原子 ($4f^66s^2$) 和 Pu 原子 ($5f^67s^2$) 的几个低能级。在这个低能量范围，$6s^2$ 或 $7s^2$ 子壳层是冻结的，故这些能级是 $4f^6$ 或 $5f^6$ 组态内的一些低能级。f^6 的基谱项 (term) 是 ${}^7F$，多重项 (miltiplet) 是 ${}^7F_J$ ($J=0,1,2,\cdots 6$)，第一激发谱项 ${}^5D$ 的最低多重项是 ${}^5D_0$。实际上：Sm 的这几个能级有 95% 的 ${}^7F$ 性质。因估计 ${}^5D_0$ 在 14000cm^{-1} 以上；但 Pu 的 H_{sl} 强得多，故其 ${}^7F_0$ 能级只有小于 50% 的 ${}^7F$ 性质，且在低于 ${}^7F_6$ 的位置上发现一个 $J=0$ 的能级。所以图上标出的 (${}^7F$) 实际已经丧失了意义。

d^N 离子的 H_Q 是主导的，用它的参数 A，B，C 可以基本上决定项能、谱项 ${}^{2S+1}L$ 也较少。所以，查[9] 的结果可总结如表 5.6。表中给的是 $N\leqslant 5$ 组态的项能。d^{10-N} 的项能表式和 d^N 的相同 (未计 H_{sl})。相对较小的 H_{sl} 和 $H_l=\alpha L\ (L+1)$，可象 f^N 那样计入，然后再去对角化能量矩阵，也可以用微扰论去作修正。

六、能级的塞曼分裂

沿 Z 向加入外磁场后，价电子体系运动的场成为轴对称的。哈密顿对称群由 $SO(3)$ 降为其子群 $SO(2)$，群生成元仅一个，为 J_Z。所以，能级按 J_Z 本征值 M 标志，即 $(2J+1)$ 度简并被完全解除。

通常，这个分裂在微波量级，比光波能量小得多。仅靠塞曼分裂当然难对能级作全面而不含糊的指定。但将计算的能级图和

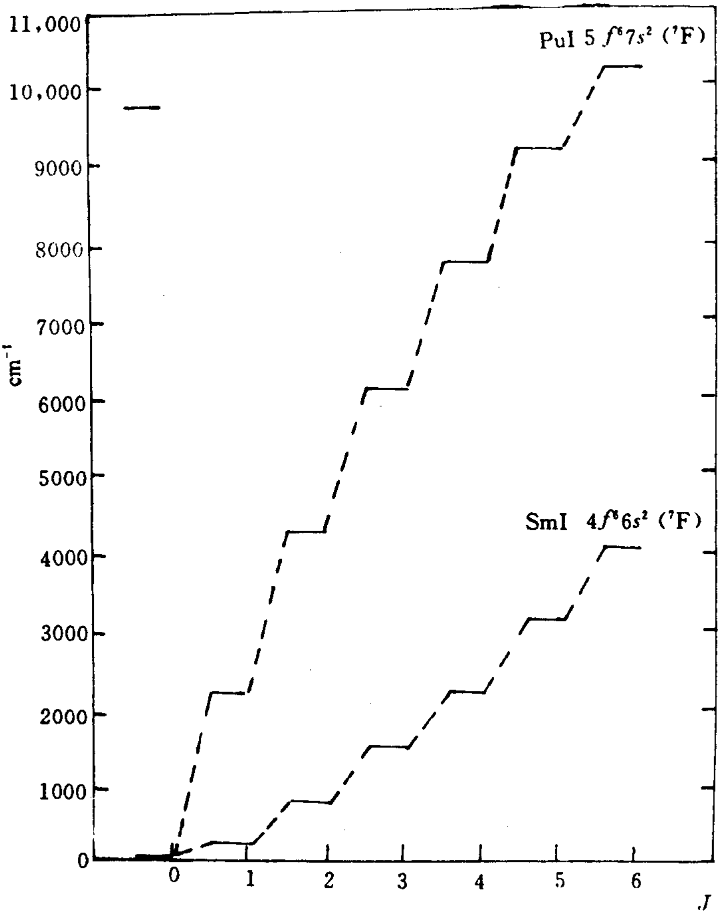


图 5.4 Sm 原子($4f^6 6s^2$)和 Pu 原子($5f^6 7s^2$)的若干低能级

塞曼分裂图(包括由之算出的 Lande 因子 g)相结合对分析很有用。

我们只简述决定能级分裂的矩阵元的计算。

外磁场引入的附加哈密顿是价电子体系磁矩 $\vec{\mu}$ 在其中的能量:

$$H_M = -\vec{H}\cdot\vec{\mu} = \beta\vec{H}\cdot\sum_i(\vec{l}_i + g_S\vec{s}_i) = \beta H_z(L_z + g_S S_z) \qquad (5.115)$$

表 5.6　d^N 组态项能的参数表达式

d^2	d^3
$^3F=A-8B$	$^4F=3A-15B$
$^3P=A+7B$	$^4P=3A$
$^1G=A+4B+2C$	$^2H=^2P=3A-6B+3C$
$^1D=A-3B+2C$	$^2G=3A-11B+3C$
$^1S=A+14B+7C$	$^2F=3A+9B+3C$
	a,b $^2D=3A+5B+5C\pm(193B^2+8BC+4C^2)^{\frac{1}{2}}$
d^4	d^5
$^5D=6A-21B$	$^6S=10A-35B$
$^3H=6A-17B+4C$	$^4G=10A-25B+5C$
$^3G=6A-12B+4C$	$^4F=10A-13B+7C$
a,b $^3F=6A-5B+\frac{11}{2}C$ $\pm\frac{3}{2}(68B^2+4BC+C^2)^{\frac{1}{2}}$	$^4D=10A-18B+5C$ $^4P=10A-28B+7C$
$^3D=6A-5B+4C$	$^2I=10A-24B+8C$
a,b $^3P=6A-5B+\frac{11}{2}C$ $\pm\frac{1}{2}(912B^2-24BC+9C^2)^{\frac{1}{2}}$	$^2H=10A-22B+10C$ a $^2G=10A-13B+8C$
$^1I=6A-15B+6C$	b $^2G=10A+3B+10C$
a,b $^1G=6A-5B+\frac{15}{2}C$ $\pm\frac{1}{2}(708B^2-12BC+9C^2)^{\frac{1}{2}}$	a $^2F=10A-9B+8C$ b $^2F=10A-25B+10C$
$^1F=6A+6C$	c $^2D=10A-4B+10C$
a,b $^1D=6A+9B+\frac{15}{2}C$ $\pm\frac{3}{2}(144B^2+8BC+C^2)^{\frac{1}{2}}$	a,b $^2D=10A-3B+11C$ $\pm3(57B^2+2BC+C^2)^{\frac{1}{2}}$
a,b $^1S=6A+10B+10C$ $\pm2(193B^2+8BC+4C^2)^{\frac{1}{2}}$	$^2P=10A+20B+10C$ $^2S=10A-3B+8C$

其中 $\vec{H}$ 为外磁场(沿 Z 轴)，$\beta=e\hbar/2mc$ 是玻尔磁子，g_S 约等于 2。

由式(5.115)及(4.57)看出，H_M 的矩阵元有选择定则

$$\Delta L=\Delta S=0 \tag{5.116}$$

这种矩阵元

$$<\eta SLJM|(L_Z+g_S S_Z)|\eta' SLJ' M'>$$

$$=(-1)^{J-M}\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix}<\eta SLJ\|[J+(g_S-1)S\|\eta' SLJ'>$$

$$=(-1)^{J-M}\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix}[<\eta SLJ\|J\|\eta' SLJ'>+(g_S-1)$$

$$([J][J'])^{1/2}(-1)^{S+L+J'+1}\begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ S & L & S \end{Bmatrix}<\eta S\|S\|\eta' S>] \tag{5.117}$$

上式第二项的推导用了式(4.66)并给出选择定则

$$\Delta J=0\text{ , }\pm 1 \tag{5.118}$$

同时 $3j$ 符号给出 $\Delta M=0$ (5.119)

通常算 $\Delta J=0$ 的对角元即可:

$$<\eta SLJ\|(L+g_S S)\|\eta SLJ>=g<\eta SLJ\|J\|\eta SLJ> \tag{5.120}$$

其中:Lande 因子

$$g=1+(g_S-1)[J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]/2J(J+1) \tag{5.121}$$

约化元 $<\eta SLJ\|J\|\eta SLJ>=[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}$ (5.122)

上式推导中,对式(5.117)中的 J 和 S 的约化元都用了式(4.57),因而必须 $\eta=\eta'$ 时才不为 0,还用到了其中那个 $6j$ 符号的解析表达式一参见[5] 的 p.40。

仅当 J 不同的项靠得较近而磁场较强时,才需要计算 $J'=J\pm 1$ 的非对角元。此时式(5.117)右端的第一项没有贡献。

第二项给出，例如

$$
\begin{aligned}
&<\eta SLJM|H_M|\eta SL(J-1)M> \\
&=\beta H_z(g_S-1)(J^2-M^2)^{1/2} \\
&\cdot\left[\frac{(S+L+1+J)(S+L+1-J)(L+J-S)(S+J-L)}{4J^2(2J+1)(2J-1)}\right]^{1/2} \qquad (5.123)
\end{aligned}
$$

上式推导中用到了式(5.117)中那个 $3j$ 符号的解析表达式一参见[5] 的 p.33。算出所有矩阵元后，可得到一个 3×3 的矩阵。对角化以后即得到 $(J-1)$, J, $(J+1)$ 三个多重项中对应同一个 M 的三个能级。从而可算出塞曼分裂图，它已不是对零场能级对称的了。

值得注意的是，算磁偶极跃迁几率时也是算矩阵元(5.117)。只是，圆偏振光跃迁涉及计算 $(\vec{L}+g_s\vec{S})$ 在初末态的 $\Delta M=\pm1$ 的两态间的矩阵元，这只是改变式(5.117)中的 $3j$ 符号值，约化元是相同的。

第七节　原子光谱的强度

原子光谱的强度主要是电偶跃迁和磁偶跃迁的贡献，电四极跃迁通常不计，磁偶跃迁矩阵元的计算，前节已讲。本节讨论电偶跃迁强度和选择定则(磁偶跃迁详细计算见[10] 或[17])。

一、辐射光强和线强

从能级 (αJ) 往能级 $(\alpha'J')$ 的自发辐射“线”的总强度——光强(Intensity)

$$
I(\alpha J;\alpha'J')=N(\alpha JM)\left[\frac{64\pi^4\sigma^3}{3h}\right]hc\sigma\cdot S(\alpha J,\alpha'J') \qquad (5.124)
$$

其中 σ 为光子波数，初态粒子数

$$N(\alpha JM)=N(\alpha J)/2J+1$$

而 $$S(\alpha J,\alpha' J')=\sum_{qMM'}|<\alpha JM|(-e)\sum_i r_i c_q^{(1)}(i)|\alpha' J' M'>|^2$$

$$=e^2|<\alpha J\|\sum_i r_i c_i^{(1)}\|\alpha' J'>|^2 \tag{5.125}$$

为"线强(strength)"。在(5.125)的第二步推导中，用了魏－艾定理和3j符号的关系式(3.121)。

求式(5.124)中的粒子数要求光谱激发过程的详细知识，并且因不是热力学平衡下的粒子数，所以很难估计(是光谱学的一大难点)。从而，只好讨论由同一上能级(αJ)发生的各辐射的相对强度。

通常，研究由下式定义的自发辐射速率：

$$A(\alpha J;\alpha' J')=I(\alpha J;\alpha' J')/N(\alpha J)hc\sigma$$

$$=\frac{64\pi^4\sigma^3}{3h(2J+1)}S(\alpha J、\alpha' J') \tag{5.126}$$

有了这个几率，则受激辐射和吸收的几率都不难通过爱因斯坦关系而得到。读者可参看[3]的§11.4，其中的式(25)即这里的式(5.126)，因为彼式中的 $e^2|\vec{r}_{kk'}|^2$ 就是这里的 $S(\alpha J、\alpha' J')/2J+1$。

光谱学中还常引用以下振子强度 P(也常用 f 表示)来描述电子跃迁的辐射：

$$P=\frac{4\pi m\omega}{3h(2J+1)e^2}\quad S(\alpha J,\alpha' J') \tag{5.127}$$

其物理意义是：式(5.126)相当于 P 个经典的一维电子简谐振子的辐射几率(原子中允许电偶跃迁的 P 有1的量级)。这是因为质量为 m、电荷为$(-e)$、圆频率为 $\omega=2\pi\gamma=2\pi c\sigma$ 的一维简谐振动

电子,其经典的能量辐射率为

$$\frac{dE}{dt}=\frac{2}{c^3}\left[\frac{d^2M(t)}{dt^2}\right]^2$$

式中 $M(t)=-ex(t)=-ex_0\cos\omega t$

是振子的电矩。振子能量

$$E_0=\frac{1}{2}m\omega^2x_0^2$$

所以该振子的平均能量衰变率

$$A_e=\frac{d\overline{E}}{dt}/E_0=\frac{e^2x_0^2\omega^4}{c^3}/\frac{1}{2}m\omega^2x_0^2$$

$$=2\omega^2e^2/mc^3$$

从而 $A(\alpha J;\alpha'J')=PA_e$

证实了上述意义。显然,计算 $A(\alpha J,\alpha'J')$ 或 P 的关键是计算S。

二、跃迁 $l^N\rightarrow l^{N-1}l'$ 线强 S 的计算

(1)计算式(5.125)中的 S 就归结为计算以下约化元

$$<\alpha J\|\sum_i r_ic_i^{(1)}\|\alpha'J'>=<l^N\eta SLJ\|\sum_i r_ic_i^{(1)}\|l^{N-1}l'\eta'S'L'J'>$$

$$=\delta_{SS'}(-1)^{J+L'+S'+1}([J][J'])^{1/2}\begin{Bmatrix}J & 1 & J'\\ L' & S & L\end{Bmatrix}$$

$$\cdot<l^N\eta SL\|\sum_i r_ic_i^{(1)}\|l^{N-1}l'\eta'S'L'>\quad(5.128)$$

这里我们用了式(4.67)。

由上式得选择定则

$$\Delta S=0;\quad \Delta L,\Delta J=0,\pm 1\quad (0 \nleftrightarrow 0) \tag{5.129}$$

(2) 式(5.128)中，右端的约化元可具体写为

$$< l^N \eta SL \| \sum_i r_i c_i^{(1)} \| l^{N-1} l' \eta' SL' >$$

$$= < l^N \eta SL \| \sum_i r_i c_i^{(1)} \| l^{N-1} \eta_1 S_1 L_1, sl'; SL' >$$

$$= \frac{N}{\sqrt{N}} < l^N \eta SL \{ | l^{N-1} \eta_1 S_1 L_1 >$$

$$< l^{N-1} \eta_1 S_1 L_1, sl_N; l^N \eta SL \| r_N c_N^{(1)} \| l^{N-1} \eta_1 S_1 L_1, sl_N'; SL' > \tag{5.130}$$

上式中：N 的出现是由于 $\sum_i r_i c_i^{(1)}$ 的矩阵元是 $r_N\ c_i^{(1)}(N)$ 的矩阵元的 N 倍；$1/\sqrt{N}$ 的出现，是由于末态中 l 被第 N 个电子占据的几率为 $1/\ N$。

(3) 再应用式(4.67)，则式(5.130)右端的约化元化为

$$< l^{N-1} \eta_1 S_1 L_1, sl_N; l^N \eta SL \| r_N c_N^{(1)} \| l^{N-1} \eta_1 S_1 L_1, sl_N'; SL' >$$

$$= (-1)^{L+l'+L_1+1} ([L][L])^{1/2} \begin{Bmatrix} L & 1 & L' \\ l' & L_1 & l \end{Bmatrix} < l \| rc^{(1)} \| l' > \tag{5.131}$$

此式中单电子约化元可由式(4.63)计算，参考[5] 中 p.33 的 $3j$ 符号表式可证它能化为：

$$< l \| rc^{(1)} \| l' > = \delta_{l,l'\pm 1} (-1)^{(l'-l+1)/2} l_>^{1/2} s(nl, n'l') \tag{5.132}$$

其中
$$s(nl, n'l') = \int_0^\infty R_{nl}(r) r R_{n'l'}(r)^* r^2 dr \tag{5.133}$$

$l_>$ 为 l 和 l'中大者，有选择律

$$\Delta l = \pm 1 \tag{5.134}$$

$\Delta l=0$ 时式(4.63)中的 $3j$ 符号为 0，反映了宇称守恒的要求。于是，将式(5.132)及式(5.131)代入(5.130)，再代入(5.128)。平方即得S/e^2。

三、跃迁 $l^N \to l^{N-1}l'$ 线强的讨论

(1) 由式(5.125)和(5.128)看出，线强 S 中含有因子

$$\delta_{SS'} D_{线}^2 = \delta_{SS'}[J][J']\begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ L' & S & L \end{Bmatrix}^2 \tag{5.135}$$

它除了给出式(5.129)的选择定则外，由 $6j$ 符号性质还给出关于项间跃迁($SL \to S'L'$)中各线的相对强度的如下关系：

A. $\Delta J=\Delta L$ 的线最强，称为"主线"；在各主线中：J 最大者最强，其余随 J 单调下降。

B. $\Delta L\neq\Delta J$ 的线称为"卫星线"。其中：中等 J 值的最强；若 $\Delta L\neq 0$，则 $\Delta J=0$ 者比 $\Delta J=-\Delta L$ 者强。

C. "线强和"正比于相应的权重

$$\sum_J D_{线}^2 = [J']/[L']\infty[J']$$

$$\sum_{J'} D_{线}^2 = [J]/[L]\infty[J]$$

$$\sum_{JJ'} D_{线}^2 = [L][S]/[L]=[S]$$

(2) 由式(5.132)看出，线强S中含有径向因子$s(nl,n'l')^2$，它也依赖于单电子径向波函 $R_{nl}(r)$和 $R_{n'l'}(r)$。可作为拟合参量处理，也可计算。但在讨论确定的组态跃迁 $l^N \to l^{N-1}l'$ 中各谱峰的

相对强度时,,这个参量不起作用。

(3) 当旋轨耦合较强,因而 S 和 L 远不是好量子数时,跃迁初末态都混有其它 (S, L) 的波函作为成份,式(5.129)关于 S 和 L 的选择律可被破坏。

(4) 当组态作用较强时,也可破坏式(5.132)所要求的 $\Delta l = \pm 1$ 的选择定律。例如,$[p^1g^1]$ 组态中混有 p^1d^1 组态的波函,从而允许跃迁 $p^2 \rightarrow p^1d^1$ 使得禁戒跃迁 $p^2 \rightarrow [p^1g^1]$ 的强度不为零;组态作用还可能导致双电子跃迁,例如组态 $[dp]$ 中含有 sp 波函、单电子跃迁 $s^2 \rightarrow sp$ 使得双电子跃迁 $s^2 \rightarrow [dp]$ 的强度不为零,等等。

习　题

1. 概述态 $|f^N vwu\tau SM_S LM_L>$ 中符号 v、w、u、τ 的意义。

2. 概述计算复杂原子态间矩阵元的拉卡方法、以及亲态比系数 cfp 在这种计算中的作用。

3. 用张量算符公式(4.72)计算:

(1) d^2 组态基项 ^3F 的库仑作用能(表为拉卡参量线性和)。

(2) f^2 组态多重项 $^3H_6$ 和 $^1I_6$ 间旋轨作用能的矩阵元(用 ξ_{nf} 的倍数表示)。

4. 当 d^N 或 f^N 的 $N>2$ 时,能否简单的用式(4.72)计算库仑能或旋轨耦合能矩阵元? 为什么? 试查表册[9] 算上题矩阵元并作比较。

第三编　分子点群和原子簇光谱

第六章　分子点群及其表示

本章简述分子和原子簇团 (cluster)的对称点群及其表示。它们在量子化学、分子光谱和晶场光谱、原子团物理等方面均有广泛应用。按照习惯，本章用分子点群的熊夫利斯符号和点群表示的 Bethe 和 Mullikin 符号。第八章讲空间群时还会讲到和常用分子点群基本重合的 32 晶体点群，那时再讲点群的国际符号及其与熊夫利斯符号的关系等。

绝大部分分子点群是第一章所述有限群的典型例子。

第一节　对称操作和对称素

一、 对称操作和对称素的定义

对称操作是使体系变到等价构形的、自然空间的实正交变换，即旋转或非真旋转 (反演或反映及其与旋转的乘积)。所谓等价构形，例如分子等价构形，就是使同种原子互换位置后的构形 。

对称操作会保持自然空间某个轴 (或点、或面)不动，对称操作正是相对于这些不动的轴 (或点、或面)而进行的。它们被称为该对称操作的对称轴 (或对称点、或对称面)，这些对称轴、点、面统称为对称素。

一个对称素可联系一个或多个对称操作。用符号表示如下:

1. 反演: 中心点$O \sim \hat{i}$, $\hat{i}^2=\hat{E}$. $(\hat{i}^{-1}=\hat{i})$

2. 旋转: 对称轴 $C_n \sim \hat{C}_n, \hat{C}_n^2 \cdots, \hat{C}_n^n=\hat{E}$ $\quad (\hat{C}_n^{-1}=\hat{C}_n^{n-1})$ (6.1)

注: 几个轴同时存在时，n 最大者称为主轴，与之垂直的二次轴称 C_2'或 C_2''。

3. 反映: 对称面 $\sigma \sim \hat{\sigma}, \hat{\sigma}^2=1$ $\quad (\hat{\sigma}^{-1}=\hat{\sigma})$

注：含主轴 C_n 者用 σ_v 和 σ_d 表示，垂直主轴 C_n 者用 σ_h 表示。

4. 非真旋转：对称轴 S_n（轴 C_n + 面 σ_h）～ $\hat{S}_n=\hat{C}_n\hat{\sigma}_h=\hat{\sigma}_h\hat{C}_n$ (6.2)

注：n 偶时有 $\hat{S}_n, \hat{S}_n^2, \hat{S}_n^3, \cdots, \hat{S}_n^n=\hat{E}$ (6.3)

n 奇时有 $\begin{cases} \hat{S}_n, \hat{S}_n^3, \cdots, \hat{S}_n^n=\hat{\sigma}_h; \cdots \hat{S}_n^{2n-1}=\hat{S}_n^{-1}: \hat{S}_n^{2m+1}=\hat{C}_n^{2m+1}\hat{\sigma}_h & (6.4) \\ \hat{S}_n^2, \hat{S}_n^4, \cdots, \hat{S}_n^{n+1}=\hat{C}_n, \cdots, \hat{S}_n^{2n}=\hat{E}: \hat{S}_n^{2m}=\hat{C}_n^{2m} & (6.5) \end{cases}$

因有 $\hat{i}=\hat{C}_2\hat{\sigma}_h$，故 $\hat{i}$ 和 $\hat{\sigma}_h$ 可任择其一作为基本操作，量子化学中用 $\hat{\sigma}_h$，晶体学中用 $\hat{i}$。

二、对称操作间关系

为了以后使用方便，我们列举若干对称操作间关系于此，它们都可以简单地通过对任意点的几何操作而被证明。

1. 乘积关系

(1) $\hat{S}_1=\hat{\sigma}_h=\hat{C}_2\hat{i}$ (6.6)

$\hat{S}_2=\hat{i}=\hat{C}_2\hat{\sigma}_h$ (6.7)

(2) 任意两转动的乘积仍为一转动，即不会成为 $\hat{i}$，$\hat{\sigma}$ 或 $\hat{S}_n$。

(3) $\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2=\hat{C}_m$ (6.8)

其中轴 C_m 为面 σ_1 和 σ_2 交线，$m=2\pi/2\varphi_{12}$ 而 φ_{12} 为 σ_1 和 σ_2 的交角。

由此有 $\hat{\sigma}_1=\hat{C}_m\hat{\sigma}_2$

$=\hat{\sigma}_1^{-1}=\hat{\sigma}_2\hat{C}_m^{-1}$

从而，对任意含于 σ_v 中的 C_n 有

$\hat{C}_n\hat{\sigma}_v=\hat{\sigma}_v\hat{C}_n^{-1}$ (6.9)

< 例 > 如图 6.1 所示。

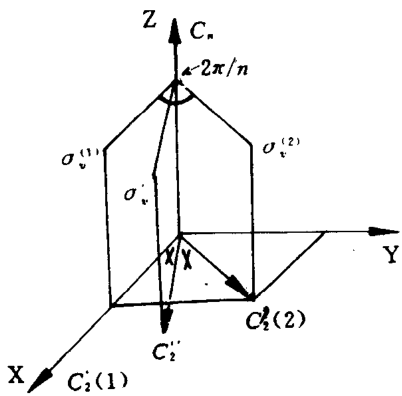


图 6.1 一些对称素的关系

A. $\hat{\sigma}_v^{(1)}\hat{\sigma}_h = \hat{C}_2'(1)$ 或 $\hat{\sigma}_v^{(1)} = \hat{C}_2'(1)\hat{\sigma}_h$ (6.10)

B. $\hat{\sigma}_v^{(2)}\hat{\sigma}_v^{(1)} = \hat{C}_{n/2} = \hat{C}_n^2$ 或 $\hat{\sigma}_v^{(2)} = \hat{C}_n^2\hat{\sigma}_v^{(1)} = \hat{C}_n\hat{\sigma}_v^{(1)}\hat{C}_n^{-1}$ (6.11)

C. $\hat{\sigma}_v'\hat{\sigma}_v^{(1)} = \hat{C}_n$ 或 $\hat{\sigma}_v' = \hat{C}_n\hat{\sigma}_v^{(1)} = \hat{C}_{2n}\hat{\sigma}_v^{(1)}\hat{C}_{2n}^{-1}$ (6.12)

注意，和式 (6.11)的 $\hat{\sigma}_v^{(2)} = \hat{C}_n^2\hat{\sigma}_v^{(1)} = \hat{C}_n\hat{\sigma}_v^{(1)}\hat{C}_n^{-1}$ 不同，而 $\sigma_v^{(2)}$ 和 $\sigma_v^{(1)}$ 间关系为：

$$\sigma_v^{(2)} = \hat{C}_n\sigma_v^{(1)} \tag{6.13}$$

式 (6.11)和 (6.13)的差别类似于式 (4.1)和 (4.2)的差别。因 $\hat{\sigma}_v$ 是操作，而 σ_v 则是点的集合，是操作作用的对象。

(4) $\hat{C}_2'(1)\hat{C}_2'(2) = \hat{C}_m$ (6.14)

其中轴 C_m 垂直于 $C_2'(1)$ 和 $C_2'(2)$，$m = 2\pi/2\varphi_{12}$ 而 φ_{12} 为 $C_2'(1)$ 和 $C_2'(2)$ 间夹角。

由此有
$$\hat{C}_2'(1) = \hat{C}_m\hat{C}_2'(2)$$
$$= \hat{C}_2'(1)^{-1} = \hat{C}_2'(2)\hat{C}_m^{-1}$$

从而对任意和 $\hat{C}_2'$ 垂直的 C_n 有

$$\hat{C}_n\hat{C}_2' = \hat{C}_2'\hat{C}_n^{-1} \tag{6.15}$$

< 例 > 如图 6.1 所示

A. $\hat{C}_{2X}\hat{C}_{2Y} = \hat{C}_{2Z}$

B. $\hat{C}_2'(2)\hat{C}_2'(1) = \hat{C}_{n/2} = \hat{C}_n^2$ 或

$\hat{C}_2'(2) = \hat{C}_n^2\hat{C}_2'(1) = \hat{C}_n\hat{C}_2'(1)\hat{C}_n^{-1}$ (6.16)

注意式(6.16)和下式的区别：

$$C_2'(2) = \hat{C}_n C_2'(1) \tag{6.17}$$

C. $\hat{C}_2''\hat{C}_2'(1) = \hat{C}_n$ 或 $\hat{C}_2'' = \hat{C}_n\hat{C}_2'(1) = \hat{C}_{2n}\hat{C}_2'(1)\hat{C}_{2n}^{-1}$ (6.18)

比较(3)和(4)可看出：在这些关系中，$\hat{\sigma}_v$ 和 $\hat{C}_2'$有很相似的表现。

2. 可对易关系

(1) $\hat{i}$ 和一切旋转、反映、非真旋转对易。

(2) $\hat{\sigma}_h$和一切 $\hat{C}_n$ 对易[但 $\hat{\sigma}_v$ 和 $\hat{C}_n$ 一般则不对易，如式(6.9)所示]

(3) $\hat{\sigma}_h$ 和 $\hat{\sigma}_v$ 对易。这和 $\sigma_h \perp \sigma_v$ 有关。

(4) $\hat{C}_{2X}$和 $\hat{C}_{2Z}$对易，这和式(6.15)不矛盾，因 $n=2$。

(5) $\hat{C}_n$ 和 $\hat{C}_m$ 对易，因两轴重合。

三、对称素间的共存关系

1. S_n 存在 $\overset{n\text{奇}}{\rightleftharpoons}$ $\left\{\begin{matrix} C_n \\ \sigma_h \end{matrix}\right.$ 二者同时存在

$\overset{n\text{偶}}{\underset{\times}{\rightleftharpoons}}$ $C_{n/2}$ 存在

2. $C_{\text{偶}}$ 存在时　σ_h 存在 $\rightleftharpoons$ O 存在

3. $\left\{\begin{matrix} O \\ \sigma_h \end{matrix}\right.$ 同时存在 $\underset{\times}{\rightleftharpoons}$ C_2 存在

4. $\left\{\begin{matrix} C_n \\ \sigma_v \end{matrix}\right.$ 同时存在 $\underset{[\text{式}(6.12)]}{\rightleftharpoons}$ 和 σ_v 夹 $\frac{\pi}{n}$ 的 σ_v' 存在 $\rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons$ n 个互夹 π/n 的 σ_v 或 σ_v' 存在

5. $\left\{\begin{matrix} C_n \\ C_2' \end{matrix}\right.$ 同时存在 $\underset{[\text{式}(6.18)]}{\rightleftharpoons}$ 和 C_2' 夹 $\frac{\pi}{n}$ 的 C_2'' 存在 $\rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons$ n 个互夹 π/n 的 C_2' 或 C_2'' 存在

第二节　对称点群

一、对称点群的定义

对称点群 G 是一些旋转和非真旋转操作构成的群，这些操作的对称轴(或点、或面)相交于至少一点O。于是，对称点群 G 的所有操作保持O不动。G 是群 R_{3i}[即群 $O(3)$] 的子群。

二、同类对称操作和等价对称素

1. 相似操作和相似素

若操作 $\hat{R}_1$ 和操作 $\hat{R}_2$ 之间为相似变换关系

$$\hat{R}_2=\hat{X}\hat{R}_1\hat{X}^{-1} \tag{6.19}$$

其中 $\hat{X}$ 也是旋转或非真旋转，则称 $\hat{R}_2$ 和 $\hat{R}_1$ 为相似操作。

相应的，可称 $\hat{R}_1$ 的对称素 R_1 和 $\hat{R}_2$ 的对称素 R_2 为相似对称素

$$R_2=\hat{X}R_1 \tag{6.20}$$

< 例 >

(1) 绕不同轴 C 和 C'转同一角的两旋转 $\hat{C}$ 和 $\hat{C}'$、$\hat{X}$ 操作是将 C 转为 C'的旋转。如图 6.2。

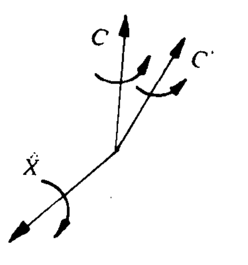


图 6.2　相似操作$\hat{C}$ 和 $\hat{C}'$

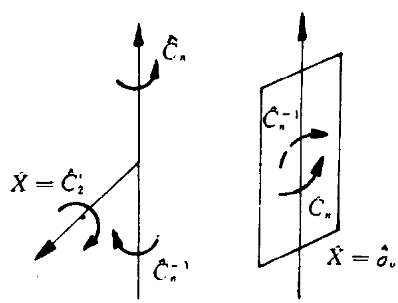


图6.3　相似操作$\hat{C}_n$和 $\hat{C}_n^{-1}$

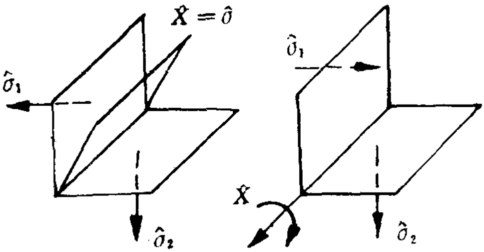


图 6.4 相似操作$\hat{\sigma}_1$和$\hat{\sigma}_2$

(2)绕同一轴正转和逆转同一角的旋转 $\hat{C}_n$ 和 $\hat{C}_n^{-1}$。$\hat{X}$ 是 $\hat{C}_2{}'$或$\hat{\sigma}_v$。如图 6.3 所示。

(3)对不同面 σ_1 和 σ_2 的两反映，$\hat{X}$ 是平分 σ_1 和 σ_2 夹角的对称面或将 σ_1 转为 σ_2 的旋转。如图 6.4 所示。

2. 同类对称操作和等价对称素

若式(6.19)和(6.20)中的 $\hat{X}$ 和 $\hat{R}_1$, $\hat{R}_2$ 在同一群 G 内，则 $\hat{R}_1$ 和 $\hat{R}_2$ 为同类操作，R_1 和 R_2 为等价素。

< 例 > 当$\hat{C}_n$和$\hat{\sigma}_v^{(1)}$同时存在时，由前节所述，可推断必有 n 个$\hat{\sigma}_v$同时存在。可证当 n 为偶时，这 n 个$\hat{\sigma}_v$分成两类$\{\hat{\sigma}_v\}$和$\{\hat{\sigma}_v{}'\}$，每类有 $n/2$ 个操作；当 n 为奇时，同属$\{\hat{\sigma}_v\}$类。

证）因$\hat{C}_n$和$\hat{\sigma}_v^{(1)}$是对称操作，故由式(6.12)，下述操作也是对称操作，在群内：

$$\hat{C}_n\hat{\sigma}_v^{(1)}=\hat{C}_n^{\frac{1}{2}}\hat{\sigma}_v^{(1)}\hat{C}_n^{-\frac{1}{2}} \tag{6.21}$$

再由式(6.11)和(6.13)的关系，式(6.21)表明下述平面也是对称素：

$$\sigma_d^{(1)}=\hat{C}_n^{1/2}\sigma_v^{(1)}=\hat{C}_{2n}\sigma_v^{(1)} \tag{6.22}$$

但$\hat{C}_n^{1/2}$并不一定在群内，故 $\sigma_d^{(1)}$和 $\sigma_v^{(1)}$并不一定等价。

注意到 $\hat{C}_n^{n/2}\sigma=\hat{C}_2\sigma=\sigma$ (6.23)

则 $n=$ 偶时 $\sigma_v^{(1)},\hat{C}_n\sigma_v^{(1)},\hat{C}_n^2\sigma_v^{(1)},\cdots\hat{C}_n^{\frac{n-2}{2}}\sigma_v^{(1)}$ (6.24)

给出$\{\hat{\sigma}_v\}$类($n/2$ 个操作)的对称素;

而 $\hat{C}_n^{1/2}\sigma_v^{(1)},\hat{C}_n^{3/2}\sigma_v^{(1)},\hat{C}_n^{5/2}\sigma_v^{(1)},\cdots\hat{C}_n^{\frac{n-1}{2}}\sigma_v^{(1)}$ (6.25)

给出$\{\hat{\sigma}_d\}$类($n/2$ 个操作)的对称素;

但$n=$奇时 $\sigma_v^{(1)},\hat{C}_n\sigma_v^{(1)},\hat{C}_n^2\sigma_v^{(1)},\cdots\hat{C}_n^{\frac{n-1}{2}}\sigma_v^{(1)}$ $(\frac{n+1}{2}$个) (6.26)

和 $\hat{C}_n^{\frac{n+1}{2}}\sigma_v^{(1)}=\hat{C}_n^{\frac{1}{2}}\sigma_v^{(1)},\hat{C}_n^{\frac{3}{2}}\sigma_v^{(1)},\cdots C_n^{\frac{2n-2}{2}}\sigma_v^{(1)}$ $(\frac{n-1}{2}$个)

给出同一个$\{\hat{\sigma}_v\}$类的对称素,原因是 $\hat{C}_n^{\frac{1}{2}}$ 和 $\hat{C}_n^{\frac{n+1}{2}}$ 对 σ 作用的结果重合而 $\hat{C}_n^{\frac{n+1}{2}}$ 在群中。 证毕

$n=3$ 和 4 的例子如图 6.5 所示。

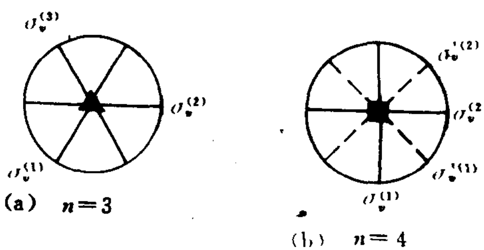


图 6.5 竖直对称面投影

上面例子中的结论,当用 $\hat{C}_2'$替换$\hat{\sigma}_v^{(1)}$时,显然仍成立。

三、极射赤面投影图

为了形象地表述对称点群所具有的 h 个对称群元和相应的对称素，引入这种投影图。

这种图是以一个单位球面上的任意点作为起始点，用 h 个群元对它作用复制出 h 个等价点，然后从北(南)极点将南(北)半球上的点向赤道平面投影而得。北半球面上的点用“＋”表示，南半球面上的点用“○”表示。

对称素的投影也标在投影图上：C_n 和 S_n 分别用实和空的正 n 边形标于圆心；σ_v 用实的直径，C_2'和 C_2''用两端为小椭圆的虚直径表示；有 σ_h 的群，其投影圆周为实线，否则为虚线。如图 6.6 所示，请参考这些图阅读下两节。

注意，若不根据对称素的投影而仅靠点“＋”和“○”的分布不能正确判定对称群。例如对称分布于 σ_v 两边的点和对称分布于 C_2'两边的点无法区别；更不要把群 G 投影图上的 h 个点和具有群 G 对称性的实物体系中的点(实物)相混淆，后者的数目一般并不等于 h。

第三节　单重主轴对称群及其表示

仅具有一个主轴的群可分为旋转群和两面体群两种。本节讨论广泛使用的那些单重主轴群。

一、旋转群

1. 群C_n：含 C_n，有 n 个群元，如式(6.1)所示，各元自成一类。

2. 群C_{nh}：含 $\left.\begin{matrix} C_n \\ \sigma_h \end{matrix}\right\} S_n$

$$群C_{nh}=群C_n\times 群C_s\text{(有时写为}C_n\times\sigma_h\text{，下同)} \qquad (6.27)$$

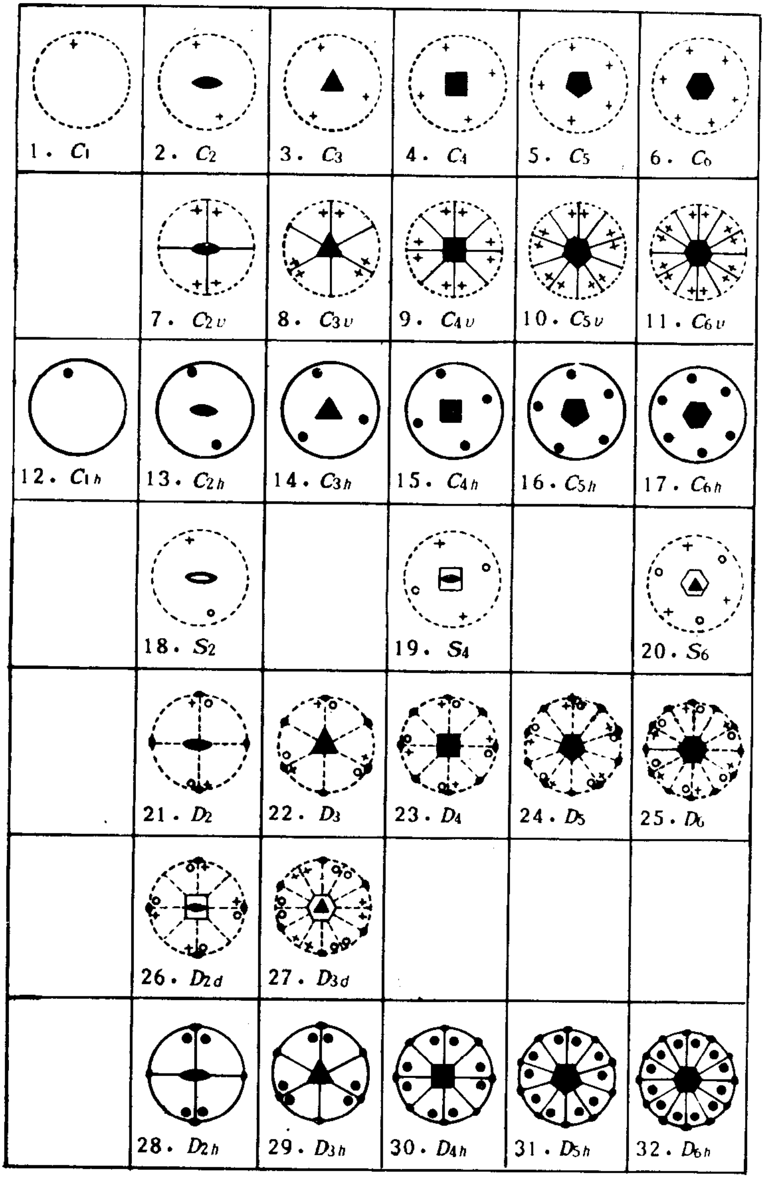


图 6.6 简单点群的极射赤面投影图

其中，群 $C_s = (\hat{E}, \hat{\sigma}_h) = (\hat{E}, \hat{S}_1) = C_{1h}$

及 n 偶：群 C_{nh} = 群 $C_n \times$ 群 C_i（有时写为 $C_n \times i$，下同） (6.28)

其中，群 $C_i = (\hat{E}, \hat{i}) = (\hat{E}, \hat{S}_2)$

3. 群 C_{nv}：

(1) n 奇：含 C_n 及 n 个 σ_v：

$$\text{有 } \frac{n+3}{2} \text{ 类：} \quad \hat{E}, 2\hat{C}_n, 2\hat{C}_n^2 \cdots 2\hat{C}_n^{\frac{n-1}{2}}, n\hat{\sigma}_v \tag{6.29}$$

(2) n 偶：含 C_n 及 $\begin{cases} n/2 \text{ 个 } \sigma_v \\ n/2 \text{ 个 } \sigma_v' \end{cases}$；

$$\text{有} \frac{n+6}{2} \text{类：} \hat{E}, 2\hat{C}_n, 2\hat{C}_n^2, \cdots 2\hat{C}_n^{\frac{n-2}{2}}, \hat{C}_n^{n/2}, n/2\text{个}\hat{\sigma}_v, n/2\text{个}\hat{\sigma}_v' \tag{6.30}$$

其中，$2\hat{C}_n$ 表示 $\hat{C}_n$ 和 $\hat{C}_n^{-1}$，余同。

根据前节式(6.23)－(6.26)及图 6.3 所述，不难理解这种分类。群 C_{nv} 的阶数显然为 $2n$。异核双原子分子等具有对称群 $C_{\infty v}$，因绕两原子连线作 $2\pi/n$ $(n \to \infty)$ 的无穷小旋转变到同一分子构形。

4. 群 S_m：

(1) 群 S_{2n+1} = 群 $C_{(2n+1)h}$ (6.31)

(2) 群 $S_{2n} \cong$ 群 C_{2n}（同构） (6.32)

二、二面体群

1. 群 D_n

(1) n 奇：含 C_n 及 n 个 C_2'

(2) n 偶：含 C_n 及 $\begin{cases} n/2 \text{ 个 } C_2' \\ n/2 \text{ 个 } C_2'' \end{cases}$

易见:

$$群 D_n \cong 群 C_{nv} (C_2' 对应于 \sigma_v, C_2'' 对应于 \sigma_v') \tag{6.33}$$

群 D_n 的类和式(6.29)、式(6.30)相对应,含 $2n$ 个群元。

2. 群 D_{nh}:

(1) n 奇:含 $\left.\begin{matrix} C_n \\ \sigma_h \end{matrix}\right\} \to S_n$,$\left.\begin{matrix} \sigma_h \\ n 个 C_2' \end{matrix}\right\} \to n 个 \sigma_v$

易见:

$$群 D_{nh} = 群 D_n \times 群 C_S = 群 C_{nv} \times 群 C_S \tag{6.34}$$

群 D_{nh} 含 $4n$ 个群元。由群 D_n 的类及直乘关系(6.34)可得群 D_{nh} 的类。

(2) n 偶:含 $\left.\begin{matrix} C_n \\ \sigma_h \end{matrix}\right\} \to S_n 及 O$

$$\frac{n}{2} 个 \sigma_v \leftarrow \frac{n}{2} 个 C_2' \qquad \frac{n}{2} 个 C_2'' \to \frac{n}{2} 个 \sigma_v'$$

易见:除(6.34)外,还有

$$群 D_{nh} = 群 D_n \times 群 C_i \tag{6.35}$$

它所含 $4n$ 个群元的分类可由群 D_n 的类及直乘关系(6.35)得到。

同核双原子分子的对称群为 $D_{\infty h}$。

3. 群 D_{nd}:

为了讲清这种群的结构,也为给第一章概念一个示例,我们较详细地讨论它。

(1)对称素:含 C_n,并含 $\left.\begin{matrix} nC_2' \\ n\sigma_d \end{matrix}\right\} \to S_{2n}$。其中 σ_d 平分最靠近的(互夹 π/n 角的)两个水平二次轴 C_2'(n 为奇偶皆然,证明见后)。根据下述关系可看出 C_2' 和 σ_d 会派生出 S_{2n}:

$$\hat{\sigma}_d \hat{C}_2' = \hat{\sigma}_d (\hat{\sigma}_v \hat{\sigma}_h) = (\hat{\sigma}_d \hat{\sigma}_v) \hat{\sigma}_h = \hat{C}_{2n} \hat{\sigma}_h = \hat{S}_{2n} \tag{6.36}$$

式中用了式(6.10)和式(6.8)。

(2)生成元：可选为图 6.7 中的 $\hat{C}_n$，$\hat{C}_2'$及 $\hat{\sigma}_d$。它们满足的生成关系是：

$$\hat{C}_n^m\hat{C}_2' = \hat{C}_2'\hat{C}_n^{-m}$$

$$\hat{C}_n^m\hat{\sigma}_d = \hat{\sigma}_d\hat{C}_n^{-m}$$

$$\hat{C}_n^m\hat{S}_{2n} = \hat{S}_{2n}\hat{C}_n^m \text{ 等}$$

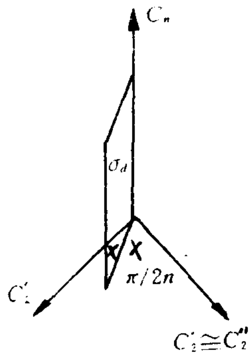


图 6.7 群 D_{nd} 的对称素

上述前两式很易用式(6.15)及(6.9)证明。

(3)正规子群 C_n 的陪集：

正规子群 C_n：n 个元素 $\hat{C}_n^m$ $(m=1,2,\cdots n)$

右陪集$\{\hat{C}_2'\}$：n 个元素 $\hat{C}_n^m\hat{C}_2'$ (同上)

右陪集$\{\hat{\sigma}_d\}$：n 个元素 $\hat{C}_n^m\hat{\sigma}_d$ (同上)

右陪集$\{\hat{S}_{2n}\}$：n 个元素 $\hat{C}_n^m\hat{S}_{2n} = \hat{S}_{2n}^{2m+1}$ (同上)

可见群 D_{nd} 有 $4n$ 个群元。

(4)群的类

首先证明三种同类关系：

A.无论 n 为奇或偶，相邻两二次轴等价(故可均标为 C_2')，由 $\hat{\sigma}_d$ 相联系：

$$\hat{C}_2'' = \hat{\sigma}_d\hat{C}_2'\hat{\sigma}_d^{-1} \tag{6.37}$$

这是因为，如式(6.12)有 $\hat{\sigma}_d = \hat{C}_{2n}\hat{\sigma}_v = \hat{C}_{4n}\hat{\sigma}_v\hat{C}_{4n}^{-1}$

其中 σ_v 是 C_n 和 C_2'决定的面(并不是群 D_{nd} 中实际存在的对称素)。

故 $$\hat{\sigma}_d\hat{C}_2'\hat{\sigma}_d^{-1}=\hat{C}_{2n}\hat{\sigma}_v(\hat{C}_2'\hat{\sigma}_v)\hat{C}_{2n}^{-1}=\hat{C}_{2n}\hat{\sigma}_v(\hat{\sigma}_v^{-1}\hat{C}_2')\hat{C}_{2n}^{-1}$$

$$=\hat{C}_{2n}(\hat{C}_2'\hat{C}_{2n}^{-1})=\hat{C}_{2n}^2\hat{C}_2'=\hat{C}_n\hat{C}_2'=\hat{C}_{2n}\hat{C}_2'\hat{C}_{2n}^{-1}=\hat{C}_2''$$

上式推导中应用了式(6.9)、(6.15)及(6.18)。

B.无论 n 为奇或偶，n 个 $\hat{\sigma}_d$ 同类。证明类似 A。

C.陪集$\{\hat{S}_{2n}\}$中元素 $\hat{C}_n^m\hat{S}_{2n}$ 与其逆同类。

(证)

$$(\hat{C}_n^m\hat{S}_{2n})^{-1}=\hat{C}_n^{-m}\hat{S}_{2n}^{-1}=\hat{C}_n^{-m}\hat{C}_{2n}^{-1}\hat{\sigma}_h^{-1}=\hat{C}_{2n}^{-(2m+1)}\hat{\sigma}_h^{-1}$$

$$=\hat{\sigma}_d^2[\hat{C}_{2n}^{-(2m+1)}\hat{\sigma}_h^{-1}]=\hat{\sigma}_d[\hat{C}_{2n}^{(2m+1)}\hat{\sigma}_d^{-1}]\hat{\sigma}_h=\hat{\sigma}_d[\hat{C}_{2n}^{(2m+1)}\hat{\sigma}_h]\hat{\sigma}_d^{-1}$$

$$=\hat{\sigma}_d[\hat{C}_n^m\hat{S}_{2n}]\hat{\sigma}_d^{-1} \qquad (6.38)$$

上式推导中用了式(6.9)。

由 A、B、C 及(2)中关系知群 D_{nd} 的类如下:

n 偶时，有如下$(n/2+1)+2+n/2=(n+3)$类:

$$\hat{E},\ 2\hat{C}_n,\ 2\hat{C}_n^2,\cdots 2\hat{C}_n^{\frac{n-2}{2}},\hat{C}_n^{\frac{n}{2}};\ n\ 个\ \hat{C}_2';\ n\ 个\ \hat{\sigma}_d;\ 2\hat{S}_{2n},\ 2\hat{C}_n\hat{S}_{2n},\cdots 2\hat{C}_n^{\frac{n-2}{2}}\hat{S}_{2n}。$$

注意：$\hat{C}_n^{n/2}\hat{S}_{2n}=\hat{C}_{2n}^n\hat{S}_{2n}=\hat{C}_{2n}^{n+1}\hat{\sigma}_h$ 和 $(\hat{C}_n^{\frac{n-2}{2}}\hat{S}_{2n})^{-1}=(\hat{C}_{2n}^{n-1}\hat{\sigma}_h)^{-1}=\hat{C}_{2n}^{n+1}\hat{\sigma}_h$ 相同，故未重复列入。

n 奇时，有如下$(n+1)/2+2+(n+1)/2=n+3$ 类:

$$\hat{E},\ 2\hat{C}_n,\ 2\hat{C}_n^2,\cdots 2\hat{C}_n^{\frac{n-1}{2}};n\ 个\ \hat{C}_2';n\ 个\ \hat{\sigma}_d;\ 2\hat{S}_{2n},\ 2\hat{C}_n\hat{S}_{2n},\cdots 2\hat{C}_n^{\frac{n-3}{2}}\hat{S}_{2n},\hat{C}_n^{\frac{n-1}{2}}\hat{S}_{2n}$$

注意：$\hat{C}_n^{\frac{n-1}{2}}\hat{S}_{2n}=\hat{C}_{2n}^{n}\hat{\sigma}_h=\hat{C}_2\hat{\sigma}_h=\hat{i}$，其逆也是$\hat{i}$，故未重复列入。

由此可见，n 为奇时，群 D_{nd} 有反演中心 o。且

$$群\ D_{nd}=群\ D_n\times 群\ C_i \quad (n=奇) \tag{6.39}$$

(5)可以证明：无论 n 为奇或偶。有下列同构关系：

$$群 D_{nd}\cong 群\ D_{2n} \tag{6.40}$$

群 D_{2d} 和群 D_{3d} 是群 D_{nd} 的常见例子，可参阅图 6.6 中有关它们的极射赤面投影图。

三、单主轴群的表示

根据同构关系 (6.32)、(6.33)、(6.40)及直乘关系 (6.27) 或 (6.28)、(6.34)或(6.35)，只要找到群 C_n 和群 D_n 的表示，则所有各种单主轴群的表示都很易得到：同构的群有相同的表示；直乘群 $G\times(E,S)$的表示可将群 G 的表示按表 2.2 简单扩充而得到。

下面分述群 C_n 和群 D_n 的表示。

1. 群 C_n 的不可约表示：

群 C_n 是 n 阶阿贝尔群、n 个元素各成一类。因而它有 n 个一维表示 Γ_p：

$$\sum_{P=1}^{n} l_p^2=\sum_{p=1}^{n}1^2=n \tag{6.41}$$

它又是循环群，生成元是 $\hat{C}_n$。生成关系是

$$\hat{C}_n^n=\hat{E} \tag{6.42}$$

所以，若令
$$\varepsilon=e^{i\varphi_n}=e^{i2\pi/n} \tag{6.43}$$

则可用
$$\varepsilon^p=(e^{i2\pi/n})^p \quad (p=0,1,2,\cdots n-1) \tag{6.44}$$

在不可约表示Γ_p中表示群生成元$\hat{C}_n$，因为它满足关系

$$(\varepsilon^p)^n=(e^{i2\pi})^p=1 \tag{6.45}$$

和(6.42)一致，且满足广义正交定理(2.51)。

由于
$$\varepsilon^{n-p}=\varepsilon^{-p}=\varepsilon^{p*} \tag{6.46}$$

所以两个不可约表示Γ_p和Γ_{n-p}之间有时间反演共轭关系。若体系是时间反演不变的，则它们合为一个时间反演简并的表示。

例如，群C_3的生成元$\hat{C}_3$在不可约表示$\Gamma_1=A_1$中为$\varepsilon^0=1$，在Γ_2和Γ_3中分别为$\varepsilon^1=e^{i2\pi/3}$和$\varepsilon^{-1}=e^{-i2\pi/3}$，对应的基可分别取为函数$r\cos\theta=z$，$r\sin\theta\ e^{-i\varphi}=x-iy$和$r\sin\theta\ e^{i\varphi}=x+iy$。当$\Gamma_2$和$\Gamma_3$合并为二重简并的表示$E$时，基可重新组合为$x$和$y$。这正是附录I中、群$C_3$表示特征标表中作为例子所列举的基。

2. 群D_n的不可约表示

(1)一维表示

由生成元$\hat{C}_n$和$\hat{C}_2'$所满足的生成关系

$$\hat{C}_n^n=1 \qquad \hat{C}_2'^2=1$$

及
$$\hat{C}_n\hat{C}_2'=\hat{C}_2'\hat{C}_n^{-1}$$

得一维表示特征标(即表示矩阵)$\chi(\hat{C}_n)$和$\chi(\hat{C}_2')$满足的同样关系：

$$\chi(\hat{C}_n)^n=1\quad,\quad\chi(\hat{C}_2')^2=1$$

及
$$\chi(\hat{C}_n)\chi(\hat{C}_2')=\chi(\hat{C}_2')\chi(\hat{C}_n)^{-1}$$

后者即
$$\chi(\hat{C}_n)^2=1\quad 或\quad \chi(\hat{C}_n)=\pm 1 \tag{6.47}$$

所以有

$$
\begin{array}{lcc}
 & \chi(\hat{C}_n) & \chi(\hat{C}_2{}') \\
<n\text{奇}> & 1 & \pm 1 \\
<n\text{偶}> \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ -1 \end{array} \right. & & \begin{array}{c} \pm 1 \\ \pm 1 \end{array}
\end{array}
\tag{6.48}
$$

即分别有二个和四个一维不可约表示。

(2)二维表示

由群 $D_n \simeq$ 群 C_{nv} 的阶数和类数[参考式(6.29)和(6.30)],可知二维等不可约表示的个数分别为

$$
<n\text{奇}> \qquad \frac{n+3}{2} - 2 = \frac{n-1}{2} \tag{6.49}
$$

$$
<n\text{偶}> \qquad \frac{n+6}{2} - 4 = \frac{n-2}{2} \tag{6.50}
$$

因为它们分别满足 $[(n-1)/2] \times 2^2 + 2 \times 1^2 = 2n$

和 $[(n-2)/2] \times 2^2 + 4 \times 1^2 = 2n$

所以不会有高于二维不可约表示。

因为 $(x \pm iy)$ 在 $\hat{C}_2{}'$ 作用下互换,而在 $\hat{C}_n$ 作用下象前述群 C_n 中那样变换,所以可选 (x, y) 或 $(r\sin\theta e^{-i\varphi}, r\sin\theta e^{i\varphi})$ 作为二维表示的基而导出特征标。这两组基对应的二维表示矩阵是不同的,但有相同特征标,即两种表示等价。

现在,可以去看附录 I 中的大部分点群的特征标表。并和这里的讨论相对照。

第四节 多重主轴对称群及其表示

对称点群中,阶次 n 最高的主轴 C_n 不止一个时,称为多重主轴对称群,这些就是正多面体所具有的对称群。正多面体的顶点是一些正多边形的公共顶点。所以,分析共顶点的正多边形有那些可能,就能找到这些正多面体及其对称点群。不难看出,有五

种情况:

三个正三角形共顶——正四面体

四个正三角形共顶——正八面体

五个正三角形共顶——正二十面体

三个正四边形共顶——立方体

三个正五边形共顶——正十二面体

六个正三角形共顶时,绕这个顶点的所有顶角之和为 $6\times 60°=360°$,已不成正多面体了;四个正方形共顶情况亦然;四个正五边形顶角之和为 $4\times 108°>360°$,无法共顶。所以,只有这几种情况。

正四面体的对称群为四面体群 T_d;正八面体和立方体的对称群都是立方体群 O_h。下面我们分述这两种群及其子群。正二十面体和正十二面体的对称群都是正二十面体群 I_h,应用较少。可参看 J.S.Griffith 书[12] 的 §6.3。

一、正四面体群

1. 群 T_d:正四面体全对称群。

例如,在立方体的四个顶角上有 A,B,C 和 D 四个全同球对称原子,则 ABCD 为图示立方体的内接正四面体。如图 6.8 所示。

其全对称群 T_d 含对称素

$$\left.\begin{matrix}4C_3\\3S_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\rightarrow 6\sigma\\ \longrightarrow 3C_2\end{matrix}$$,无反演中心 O。

这里的对称操作 $\hat{S}_4=\hat{C}_4\hat{\sigma}_h$,$\sigma_h$ 是通过 O 点垂直于 S_4 的面。由于 C_3 的存在,三个 S_4 是等价的;由于三个 $\hat{C}_2=\hat{S}_4^2$ 的存在,4 个 C_3 也是等价的。

图示的 $\hat{\sigma}$ 是 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{S}_4^{-1}$ 的乘积:

$$\hat{\sigma}=\hat{C}_3\hat{S}_4^{-1} \tag{6.51}$$

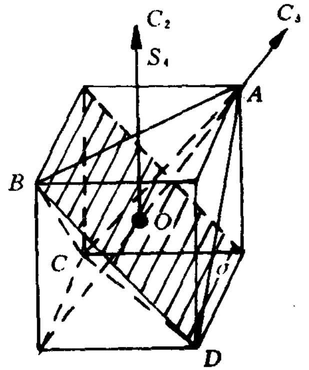


图 6.8 正四面体对称的分子

例如，B 点在 $\hat{S}_4^{-1}$ 作用下成为 C 点，再在 $\hat{C}_3$ 作用下回到 B 点，和 $\hat{\sigma}$ 作用在 B 点上一样，等等。

因为 C_3(如图中的 OB，OD)有包含它的对称面 σ，故 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{C}_3^{-1}$ 同类；同理，S_4 也有包含它的 σ(如图中的 AOB)，故 $\hat{S}_4$ 和 $\hat{S}_4^{-1}$ 同类。于是，群 T_d 的类为：

$$\hat{E} \quad 8\hat{C}_3 \quad 6\hat{S}_4 \quad 6\hat{\sigma} \quad 3\hat{C}_2 \tag{6.52}$$

群 T_d 因而有 24 个元素，生成元可选为 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{S}_4^{-1}$。生成关系为

$$(\hat{C}_3\hat{S}_4^{-1})^2=1 \ , \hat{S}_4^{-4}=1 \text{ 及 } \hat{C}_3^3=1 \tag{6.53}$$

2. 群 T：群 T_d 的纯转动子群

从群 T_d 中除去 12 个非真转动后的子群为 T。它仅含对称素 $4C_3$ 和 $3C_2$。群的类为

$$\hat{E} \quad 4\hat{C}_3 \quad 4\hat{C}_3^{-1} \quad 3\hat{C}_2$$

由于 $\hat{\sigma}$ 不在群 T 中，$\hat{C}_3$ 和 $\hat{C}_3^{-1}$ 已不同类。

群 T 有 12 个元素。生成元可选为图示的 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{C}_2$，生成关系为:

$$\hat{C}_2^2=\hat{C}_3^3=(\hat{C}_2\hat{C}_3)^3=1 \tag{6.54}$$

不难证明 $\hat{C}_2\hat{C}_3$ 是绕 OD 的旋转 $\hat{C}_3'$。

3. 群 T_h= 群 $T\times$ 群 C_i:

群 T_h 所含对称素为:

$$\begin{matrix} 4C_3 \\ o \\ 3C_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \}\rightarrow 4S_6 \\ \}\rightarrow \sigma_h \end{matrix}$$

其中 S_6 和 C_3 重合，σ_h 和 C_2 垂直。

群 T_h 也有 24 个群元，但和群 T_d 不同，后者没有反演中心。

群 T_h 的生成元可选为 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{\sigma}_h$。生成关系为:

$$\hat{\sigma}_h^2=\hat{C}_3^3=1 \quad 及 \quad (\hat{\sigma}_h\hat{C}_3)^3=\hat{i} \tag{6.55}$$

其中
$$\hat{\sigma}_h\hat{C}_3=\hat{i}\hat{C}_2\hat{C}_3=\hat{i}\hat{C}_3'=\hat{C}_3'\hat{i} \tag{6.56}$$

以群 T_h 为对称群的分子体系的例子如图 6.9 所示:六个分子成正八面体围绕中心离子，每个分子含三个原子 B－A－B 且 <BAB＝90 °。易见它具有 C_2，C_3 和 o。若六个分子是球对称的，则对称群成为下述立方群 O_h。

二、立方体群

1. 群 O:立方体纯转动群。

例如，在立方体的八个顶角上有八个全同球对称原子，如图 6.10 所示。则这个体系含有以下对称旋转轴。

$$\begin{matrix} 4C_3 \} \rightarrow 6C_2' \\ 3C_4 \longrightarrow 3C_2 \end{matrix}$$

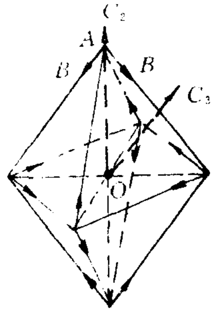


图 6.9 T_d对称的分子体系

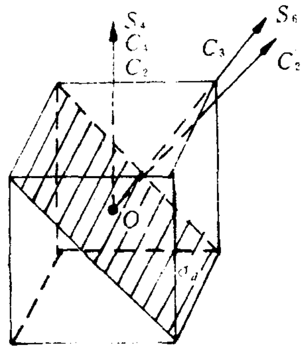


图 6.10 立方体对称的分子

C_2对应的操作是$\hat{C}_2=\hat{C}_4^2$，C_2'的操作不难验证为

$$\hat{C}_2'=\hat{C}_3\hat{C}_4 \tag{6.57}$$

由于C_4的存在，4个C_3是等价的；由于C_3的存在，3个C_4也是等价的。由于有垂直于C_3的C_2'(垂直于图中C_3的C_2'在图中的σ_d面上)，故$\hat{C}_3$和$\hat{C}_3^{-1}$同类；同理，有垂直于C_4的C_2(在水平面内)，故$\hat{C}_4$和$\hat{C}_4^{-1}$同类，于是，群O的类为:

$$\hat{E} \quad 8\hat{C}_3 \quad 6\hat{C}_4 \quad 6\hat{C}_2' \quad 3\hat{C}_2 \tag{6.58}$$

共24个元素。

生成元可选为$\hat{C}_3$和$\hat{C}_4$。生成关系为:

$$\hat{C}_3^3=\hat{C}_4^4=(\hat{C}_3\hat{C}_4)^2=1 \tag{6.59}$$

由式(6.52)，(6.53)和(6.58)，(6.59)的对比，可见:

$$\text{群 } T_d \cong \text{群 } O \tag{6.60}$$

且这种同构关系中，群 T_d 的某个 $\hat{S}_4^{-1}$ 和群 O 的某个 $\hat{C}_4$ 对应，某个 $\hat{\sigma}$ 和某个 $\hat{C}_2{}'$对应。

2. 群 $O_h=$ 群 $O\times$ 群 C_i：立方体的全对称群。

计入反演 $\hat{i}$，得到群 O_h、它的对称素为

$$\left.\begin{matrix}4C_3\\ \end{matrix}\right\}\rightarrow 6C_2{}' \quad\quad 4S_6 \quad\quad 6\sigma_d$$
$$\quad\quad\quad\quad + O \longrightarrow \quad\quad 及$$
$$3C_4 \longrightarrow 3C_2 \quad\quad\quad 3S_4 \quad\quad 3\sigma_h$$

群 O_h 的类为群 O 的类和群 C_i 的类的乘积。

以立方体六个面心作为顶点的内接正八面体显然具有同样的对称群 O_h。

三、四面体群和立方体群的表示

由直乘关系 $T_h=T\times C_i$ 和 $O_h=O\times C_i$，及同构关系式(6.60)，只需找出群 T 和群 O 的不可约表示。其余群 T_h，T_d，O_h 的不可约表示均很易得到，如前节所述。

1. 群 T 的不可约表示

(1)一维表示：

由生成关系(6.54)，易见一维表示特征标满足：

$$\chi(\hat{C}_3)^3=\chi(\hat{C}_2)^2=[\chi(\hat{C}_2)\ \chi(\hat{C}_3)]^3=1$$

从而

$$\begin{aligned}\chi(\hat{C}_2)&=1\\ \chi(\hat{C}_3)&=\varepsilon^p\end{aligned} \tag{6.61}$$

其中

$$\varepsilon=e^{i2\pi/3} \quad (p=0,\pm1)$$

所以，有三个一维不可约表示，其中 $p=1$ 和 -1 的表示互为复共轭表示，可合为一个具有时间反演简并的二维表示。

(2)二维以上表示

由 $\quad 3\times 1^2+l_4^2=12$

得　$l_4=3$，即还有一个三维表示 $\Gamma_4=T$

不难由特征标正交定理导出 Γ_4 的 $\chi(T)$ 如右表所示。

	$\hat{E}$	$3\hat{C}_2$	$4\hat{C}_3$	$4\hat{C}_3^{-1}$
$A_1=\Gamma_1$	1	1	1	1
$E=\{\Gamma_2$	1	1	ε	ε^*
Γ_3	1	1	ε^*	ε
$T=\Gamma_4$	3	-1	0	0

2. 群 O 的不可约表示：

(1)一维表示

由生成关系(6.59)知一维表示特征标满足：

$$\chi(\hat{C}_3)^3=\chi(\hat{C}_4)^4=[\chi(\hat{C}_3)\chi(\hat{C}_4)]^2=1$$

从而
$$\chi(\hat{C}_3)=1\quad,\quad\chi(\hat{C}_4)=\pm 1 \tag{6.62}$$

即有两个一维不可约表示。

(2)二维以上表示

由 $1^2+1^2+l_3^2+l_4^2+l_5^2=24$

得　$l_3=2\quad,\quad l_4=l_5=3$

即有一个二维不可约表示 E 和两个三维不可约表示 T_1 和 T_2。

有很多方法可以求出群 O 的特征标表。例如选 $(\vec{i},\vec{j},\vec{k})$ 或函数 (x,y,z) 作为基，立刻得到不可约表示 T_1 的特征标(或及表示矩阵)；以 $l=2$ 的五个 Y_2^m $(m=2,1,0,-1,-2)$ 作为基，并设法通过相似变换化成在群 O 作用下分别不变的一个二维和一个三维子空间直和，后者给出的表示和 T_1 不等价，从而得到不可约表示 E 和 T_2 的特征标(或及表示矩阵)。也有利用群 O 和置换群 S_4 的同构关系的，兹不赘述。

本节所述各群的特征标表亦见附录 I。把这些表和本节的讨论相对照，也是很有益的。

第五节　双值群及其表示

当所研究的对象涉及奇数电子系的自旋(为半整数)时，分子点群应为第四章第一节讨论过的双值旋转反演群 $O(3)^*$ 的子群 G^*，称为双值(点)群。本节讨论双值群 G^* 的结构及其表示。

一、双值旋转群 G^* 的类

按以前所述，群 $SO(3)^*$ 和群 $SU(2)$ 同构，故可用 2×2 的矩阵，即群 $SU(2)$ 的元素来表示群 $SO(3)^*$ 的子群 G^* 的元素。又群 $SO(3)$ 为群 $SU(2)$ 的 $2\rightarrow1$ 的同态映像。故可得到它们的子群 G 和 G^* 中元素对应关系如下：

$$
\begin{array}{lllllll}
\text{群 } SO(3)\supset\text{ 群 } G: & \hat{E},\cdots\hat{R}(\vec{n},\omega)= & \hat{c}_n^m, & \hat{c}_n^{n-m},\cdots & \hat{c}_2,\cdots & \cdots & \hat{c}_2{}',\cdots \\
\quad\uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \uparrow \\
\text{群 } SU(2)\supset\text{ 群 } G^*: & \left\{\begin{array}{l} E, \\ \cdots\pm\mathcal{U}(\vec{n},\omega)= \\ \bar{E}, \end{array}\right. & \left\{\begin{array}{l} c_n^m, \\ \\ c_n^m\bar{E}, \end{array}\right. & \left\{\begin{array}{l} c_n^{n-m},\cdots \\ \\ c_n^{n-m}\bar{E},\cdots \end{array}\right. & \left\{\begin{array}{l} c_2,\cdots \\ \\ c_2\bar{E},\cdots \end{array}\right. & \begin{array}{l}\cdots\\ \\ \cdots\end{array} & \left\{\begin{array}{l} c_2{}',\cdots \\ \\ c_2{}'\bar{E},\cdots \end{array}\right.
\end{array}
\tag{6.63}
$$

其中 $\bar{E}$ 代表转角为 2π 的旋转，在此用 2×2 的负单位矩阵表示。可见群 G 中一个 $\hat{R}$ 对应群 G^* 中的 R 及 $\bar{R}=R\bar{E}$，群 G 也是群 G^* 的 $2\rightarrow1$ 的同态映像。

现在来讨论群 G^* 的类：

1. 群 G 中转动 $\hat{C}_n^m$ 的转角为 $2\pi m/n=\omega$，群 G^* 中与 $\hat{C}_n^m$ 对应的两 $\mathcal{U}$ 阵的迹相互反号：

$$
\begin{aligned}
\chi_{1/2}(C_n^m) &= 2\cos\omega/2 \\
\chi_{1/2}(C_n^m\bar{E}) &= -2\cos\omega/2
\end{aligned}
\tag{6.64}
$$

上式是在式(3.99)中令 $j=1/2$ 得到的，而且这个关系不依赖于 $\hat{C}_n^m$ 的转轴方向。因为二矩阵迹反号，所以群 G^* 的 C_n^m 和 $C_n^m\overline{E}$ 属于不同的两类。

2. 当 $\omega=\pi$ (即 $n/m=2$)时，$\cos(\omega/2)=0$，$\mathcal{U}$ 矩阵 C_n^m 和 $C_n^m\overline{E}$ 有相同的迹，因此在群 $SU(2)$ 中是同类的。在子群 G^* 中它们也可能同类，可以证明：若群 G^* 中存在垂直于这个 $n/m=2$ 次旋转轴的二次转轴(或：当 G^* 为双值旋转反演群时，存在包含这个二次旋转轴的反映面)，则 C_n^m 和 $C_n^m\overline{E}$ 在群 G^* 中也同类。

由 1 及 2 可知群 G^* 的类数 K^* 和群 G 的类数 K 的关系为：

$$K<K^*\leqslant 2K \tag{6.65}$$

3. 因为 c_n^m 的逆转动 c_n^{n-m} 的转角为 $(2\pi-\omega)$，而

$$\chi_{1/2}(c_n^{n-m})=2\cos[(2\pi-\omega)/2]=-2\cos(\omega/2)=-\chi_{1/2}(c_n^m) \tag{6.66}$$

即在群 G^* 中，C_n^{n-m} 的矩阵迹和 C_n^m 的反号，二者不能同类。故即使在群 G 中 c_n^m 和其逆 c_n^{n-m} 属同一类，则在群 G^* 中它们也要分属以 c_n^m 和 $\overline{c_n}^m=c_n^m\overline{E}$ 为代表的两类：

$$<c_n^m, c_n^{n-m}\overline{E}>, <c_n^{n-m}, c_n^m\overline{E}> \tag{6.67}$$

这表示转角为 $(4\pi-\omega)$ 的 $C_n^{n-m}\overline{E}$ 才是 C_m^n 的逆；若在群 G 中 c_n^m 和其逆分属两类，则在群 G^* 中，C_n^m 和 $C_n^{n-m}\overline{E}$ 分属两类(虽有相同的矩阵迹)，总共给出式(6.63)所示的四类。

二、双值旋转群 G^* 的新增(双值)表示

由式(6.65)可知，群 G^* 的不等价不可约表示的个数 K^* 比群 G 的多 (K^*-K) 个，这 (K^*-K) 个表示称为"新增表示"，或群 G 的"双值表示"，虽然对于群 G^* 而言，它们是单值表示。

< 例 > 群 O^* 的新增表示

	$E = E$	$\bar{E} = \bar{E}$	$8c_3 = 4c_3, 4c_3^2\bar{E}$	$8\bar{c}_3 = 4c_3^2, 4c_3\bar{E}$	$3c_2$ — $3\bar{c}_2 = 3c_2\bar{E}$	$6c_2'$ — $6\bar{c}_2' = 6c_2'\bar{E}$	$6c_4 = 3c_4, 3c_4^3\bar{E}$	$6\bar{c}_4 = 3c_4^3, 3c_4\bar{E}$
$E'=\Gamma_6$	2	−2	1	−1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$E''=\Gamma_7$	2	−2	1	−1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$U'=\Gamma_8$	4	−4	−1	1	0	0	0	0

参照式(6.58)关于群 O 的类,可见群 O^* 的类符合上述一中的讨论;并且,如所预期,O^* 群的三个新增表示的维度平方和等于群 O^* 和 O 的阶数之差　$2^2+2^2+4^2=48-24=24$

在这三个不可约表示中,E 和 $\bar{E}$(以及一切 R 和 $\bar{R}$)的表示特征标反号,这正是"双值"的含义;群 G^* 的表示 $\Gamma_1-\Gamma_5$ 中,E 和 $\bar{E}$(以及一切 R 和 $\bar{R}$)的表示特征标相同,故为"单值"表示。对于"单值表示",可以删去一切元素 $\bar{R}$,使群 O^* 还原为群 O,则 $\Gamma_1-\Gamma_5$ 为群 O 的不可约表示。

三、双值旋转反演群 G^* 及其表示

如第四章第一节所述,双值旋转反演算符群 $O(3)^*$ 是群 $SO(3)^*$ 和群 C_i 的直乘群。它的类和不可约表示均是群 $SO(3)^*$ 的类和不可约表示的简单扩充。如第一章第三节和第二章第五节所述。

一般的双值群 G^* 可含有非真旋转,所以它是群 $O(3)^*$ 的子群,可由群 $SO(3)^*$ 的对应子群 G_1^* 和群 C_i 的直乘得到,或同构于另一双值群 G'^*。例如:群 $O_h^*=$ 群 $O^*\times$ 群 C_i,于是其类和不可约表示可由 O^* 群的扩充而得到;群 $T_d^*\cong O^*$,于是将群 O^* 的类 $6C_4$换为$6S_4$ ($6\bar{C}_4$换为$6\bar{S}_4$),$6C_2$换为 $6\sigma_d$ ($6\bar{C}_2'$换为 $6\bar{\sigma}_d$),就由群 O^* 的特征标表得到了群 T_d^* 的特征标表。

类似于一中的情况:一般而言,非真旋转S_n和$\overline{S}_n=S_n\overline{E}$在群$G^*$中不同类;但反映$\sigma$和$\overline{\sigma}$可能同类。可以证明:当群$G^*$中存在一个垂直于$\sigma$的反映面或含于$\sigma$中的二次转轴时,$\sigma$和$\overline{\sigma}$同类。

表册[1]中,三十二个(晶体)点群G的特征标表都是用双值群G^*的特征标表给出的。该表册还包括这些群的表示直乘约化表(如表2.1),广义C-G系数[如式(2.81)],及相容关系表等。

习　　题

1. 分子CH_4、C_2H_6、O_2的对称群是什么?
2. 证明群S_4是群D_{2d}的正规子群,并写出相应的左陪集。
3. $\hat{C}_3$和$\hat{C}_3^{-1}$在群T_d和群T中均属同类吗?为什么?
4. 找出群O_h和群D_{6h}的子群及不变子群。
5. 试求双值群C_{3v}^*,D_3^*,S_4^*,D_4^*和C_5^*的附加表示及其特征标。

第七章　晶场光谱和分子光谱

作为分子点群应用的示例,我们在本章重点叙述晶场光谱(络离子光谱。这种络离子由 d^N 或 f^N 组态的中心离子和配位离子构成)并兼及分子光谱。一方面,这是因为晶场光谱中,群表示论两个基本的表示约化问题(直乘表示约化和对称性降低时表示的约化)表现得非常充分并导致各种表象的应用;另一方面,晶场光谱本身有重要的意义:不仅络离子本身在催化等化学领域中有重要的作用,而且在光学、磁学材料中,络离子模型也有广泛的应用。例如,$NiSO_4$ 水溶液中的 Ni^{2+} 是被6个 H_2O 环绕形成 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 络离子,固态结晶 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 中情况亦类似;著名激光晶体红宝石(Al_2O_3:Cr^{3+})的掺杂离子 Cr^{3+} 也和周围6个 O^{2-} 等形成可用络离子模型处理的结构。这是因为绝缘体 Al_2O_3 的禁带很宽,Cr^{3+} 的3个 d 电子是相当局域的,其光激发能级都在禁带中。较宽禁带的半导体(如CdS)中的 d^N 杂质离子能级问题亦类似;再如著名激光晶体YAG($Y_3Al_5O_{12}$:Nd^{3+})中取代部分 Y^{3+} 的 Nd^{3+} 也和配位 O^{2-} 形成络离子,甚至化学配比的稀土化合物如 $TmPO_4$,$ErPO_4$ 等都用络离子模型处理。这是因为稀土离子的 f^N 被 $5s$ 和 $5p$ 电子层所屏蔽,是充分局域化的。上述这些络离子的中心离子都是未满的 d^N 或 f^N 组态,因而在同一组态内存在大量能被可见光光子所激发的能级(比一般离子的满壳层激发所需能量低得多),同时存在净磁矩,所以它们在材料科学、特别是光学和磁学等材料探索中受到特别的重视。

本章在叙述晶场光谱之后,还会简要讲到分子轨道和络离子的分子轨道理论(配位场理论),所以也就述及了现代量子化学和分子的电子光谱的基本理论方法;此外,较全面叙述晶场光谱问题也是为了作为示例讨论谱强、谱形、电子—声子耦合,外场效

应等有关光谱的典型问题。

第一节 立方晶场中 d^N 离子的项能

如第六章第四节所述，正二十面体的络离子因含 5 重轴在规则晶体中是不存在的，因而一般遇到的点群都是立方对称群的子群，立方对称晶场谱具有基本的重要性，本节和下节就讨论这种谱。

晶场中 d^N 或 f^N 离子的 N 电子系的哈密顿为

$$\hat{H} = H_0 + H_Q + H_{sl} + V_c$$

$$= \sum_{i=1}^{N} h(\vec{x}_i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} \xi_{nl} \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i + \sum_{i=1}^{N} v_c(\vec{x}_i) \tag{7.1}$$

其中
$$h(\vec{x}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + v_0(\vec{x}_i) \tag{7.2}$$

这里的 $v_0(\vec{x}_i)$ 是第 i 个 d（或 f）电子在原子核和其满壳层电子所共同产生的场中的势能，在中心场近似下，它被假定为球对称的，H_0 的本征值为

$$N\varepsilon_{nl} = N\varepsilon_0$$

而 d^N 或 f^N 在周围配位离子所产生的场中的势能

$$V_c = \sum_{i=1}^{N} v_c(\vec{x}_i) \tag{7.3}$$

$v_c(\vec{x}_i)$ 具有络离子的点群对称性，在晶体场理论中假定为静电势。其余 H_Q 和 H_{sl} 和式(5.105)、(5.107)意义相同。

d^N 离子的 H_{sl} 较小，下节再讨论。本节讨论 H_Q 和 V_c 的作用。

一、立方晶场中 d^1 的能级分裂

V_c 的对称变换群为 O_h，记住 d 电子波函是偶宇称的，一般可以只讨论它们在群 O_h 的子群 O 中的变换。先讨论八面体配位的 d^1 络离子，例如 Ti^{3+} 为中心离子的络离子。

V_c 既是立方对称的，整个 $\hat{H}$ 也是立方对称的，电子的轨道角动量 $\vec{l}$ 的量子数 (l,m) 已丧失了作为定态标志的好量子数的意义。但在晶场理论中，仍限于只用 $|nlm>$ 作为能量矩阵的表象基矢，对角化能量矩阵后所得能量本征值对应的本征态一般是 m 不同的

$$|ndm> = Y_2^m(\theta,\varphi)R_{nd}(r)$$

的线性组合，晶场理论就是用它们来描述中心离子的 d 电子状态。这里 $R_{nd}(r)$ 是原点在络离子中心，所有作用势平均产生的球对称势场中的单电子径向波函。与此相应，是将 v_c 按同一中心的球谐函数系展开。但由于作为能量矩阵表象基矢的 $|dm>$ 对应的 $l=2$，故在计算能量矩阵元时所用 v_c 的下述展式(7.4)中，只有 $k=0,2,4$ 的项有贡献(为角动量耦合律和宇称选择律所限)：

$$v_c(\vec{x}_i) = \sum_{kq} A_k^q r_i^k c_q^{(k)}(i) \tag{7.4}$$

其中 $c_q^{(k)}$ 如式(4.64)，A_k^q 是对应的展开系数 $(k=0,2,4,q=-k,-k+1,\cdots k)$；由于 v_c 必须是络离子对称群(在此为群 O) A_1 表示的基，故根据群 R_3 和子群 O 不可约表示间如下的相容关系(或即分支律)[1]

$$\begin{aligned} D^0 &= A_1 \\ D^2 &= E \oplus T_2 \\ D^4 &= A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2 \end{aligned} \tag{7.5}$$

可见,立方对称的 v_c 的展式(7.4)中:不含 $k=2$ 的项;$k=0$ 的项可并入 H_0 中,相当于修正 $N\varepsilon_{nd}$ 的值;$k=4$ 的 9 项($q=-4,-3,\cdots 4$)将线性组合成一个 A_1 型的项。

在求能量矩阵元时,$v_c(\vec{x_i})$ 的贡献将以 $\langle dm|v_c|dm'\rangle$ 形式出现,因而含有如下的径向积分因子

$$B_k^q = A_k^q \overline{r^k} = A_k^q \langle nd|r^k|nd\rangle$$

$$= A_k^q \int R_{nd}^*(r) r^k R_{nd}(r) r^2 dr \tag{7.6}$$

它依赖于不易精确求得的径向波函 $R_{nd}(r)$,故常将 B_k^q 作为径向(拟合)参量而将 $v_c(\vec{x_i})$ 写成

$$v_c(\vec{x_i}) = \sum_{kq} B_k^q \, c_q^{(k)}(i) \tag{7.7}$$

在 v_c 的作用下,据式(7.5)或式(4.28)可见,5 度轨道简并的 d 能级分裂为 3 度简并的 t_2 和 2 度简并的 e 能级,其分裂记为

$$\varepsilon_e - \varepsilon_{t_2} = \Delta = 10D_q \tag{7.8}$$

如图 4.1 所示。显然,这个分裂是由式(7.7)中 $k=4$ 的项所贡献的。

上述讨论仅基于对称性考虑,不涉具体作用力细节,所以是充分一般的。下面把配位离子看成静电点电荷,用这个简单模型看一下 D_q 表达式等细节,并分别在四角和三角坐标系中讨论(这对于常见的两种类型低对称络离子是最方便的坐标系)。

1. 四角坐标系

以群 O 的一个轴 C_4 为 Z 轴,X,Y 和 Z 轴上各有正八面体的两个配位离子。以投影算符法可证 A_1 型算符 v_c 的式(7.4)成为

$$v_c = A_0^0 + A_4^0 r^4 [C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)})] \tag{7.9}$$

可见 $k=4$ 的 A_1 型算符实际为 $q=0$ 和 ± 4 的三项组成。

同样,用投影算符法可以从 $m=-2,-1,\cdots 2$ 的 5 个 $|dm\rangle$ 中组合出 3 个 t_2轨道和 2 个 e 轨道。再分别在 1 个 t_2 或 1 个 e 轨道中求式(7.9)的本征值(对角元)ε_{t_2} 或 ε_e;或者,用 m 不同的 5 个 $|dm\rangle$ 作为表象的基写出 v_c 的能量矩阵,对角化该矩阵得到 ε_{t_2} (3 个)和 ε_e(2 个),再代回去求出相应波函。结果如下:

能量

$$\begin{aligned} \varepsilon_{t_2} &= B_0^0 - 4(B_4^0/21) = B_0^0 - 4D_q \\ \varepsilon_e &= B_0^0 + 6(B_4^0/21) = B_0^0 + 6D_q \end{aligned} \tag{7.10}$$

其中

$$D_q = B_4^0/21 \tag{7.11}$$

波函

$$\left\{\begin{aligned} |t_2\xi\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}[|21\rangle + |2\bar{1}\rangle] = \sqrt{15/4\pi}\,(YZ/r^2)R_{nd}(r) = d_{yz} \\ |t_2\eta\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}[|21\rangle - |2\bar{1}\rangle] = \sqrt{15/4\pi}\,(ZX/r^2)R_{nd}(r) = d_{xz} \\ |t_2\zeta\rangle &= \frac{-i}{\sqrt{2}}[|22\rangle - |2\bar{2}\rangle] = \sqrt{15/4\pi}\,(XY/r^2)R_{nd}(r) = d_{xy} \end{aligned}\right.$$

$$\left\{\begin{aligned} |eu\rangle &= |20\rangle = \sqrt{5/16\pi}\,[(3Z^2 - r^2)/r^2]R_{nd}(r) = d_{z^2} \\ |ev\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|22\rangle + |2\bar{2}\rangle] = \sqrt{15/16\pi}\,[(X^2 - Y^2)/r^2]R_{nd}(r) = d_{x^2-y^2} \end{aligned}\right. \tag{7.12}$$

如第二章第六节所述,由于 t_2 和 e 都有简并,各表示内基矢的选

取各种各样,对应于互相等价的表示矩阵。这里的波函(7.12)都是实的。

在点荷配体的静电场中,位于 $\vec{X}=(r,\theta,\varphi)$ 的电子的位能

$$v_c(\vec{X})=\sum_j \frac{(-e)(-q_j e)}{|\vec{R}_j-\vec{X}|}=\sum_j q_j e^2[\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \sum_q c_q^{(k)}(\theta,\varphi) \cdot c_q^{(k)}(\Theta_j,\Phi_j)^*] \tag{7.13}$$

式中 $r_<$ 是 r 和 R_j 中的小者, $\vec{R}_j=(R_j,\Theta_j,\Phi_j)$ 是第 j 个配体的位置,$(-q_j e)$ 是它的电荷。在 $r<R_j$ 的近似下,比较式(7.4)和(7.13)得

$$A_k^q=\sum_j q_j e^2 c_q^{(k)}(\Theta_j,\Phi_j)^*/R_j^{k+1} \tag{7.14}$$

$$=[\sum_j c_q^{(k)}(\Theta_j,\Phi_j)^*]qe^2/R^{k+1} \quad (q>0) \tag{7.15}$$

上式后一步假定了配体的各 q 和 R 均相等。

将各配位离子的 Θ_j 和 Φ_j 代入上式,易证:对正八面体有

$$A_0^0=\frac{6qe^2}{R} \qquad A_4^0=\frac{7qe^2}{2R^5} \tag{7.16}$$

对立方体有

$$A_0^0=\frac{8qe^2}{R} \qquad A_4^0=\frac{-28qe^2}{9R^5} \tag{7.17}$$

对正四面体(对称群 T_d 的 A_1 型基也是 $k=0$ 和 $k=4$ 各 1 个)有

$$A_0^0=\frac{4qe^2}{R} \qquad A_4^0=\frac{-14qe^2}{9R^5}$$

可见在相等的配位电荷和配位距离下，立方体，正四面体的分裂较小，均和正八面体的分裂能级次序相反。将式(7.16)和(7.6)代入式(7.11)得正八面体的分裂参量

$$D_q = qe^2 \overline{r^4} / 6R^5 \tag{7.18}$$

它对距离 R 很敏感并依赖于配体电荷和径函 $R_{nd}(r)$。考虑到点荷模型、静电势以及 $R > r$ 这些假定的局限性和粗糙性，q 常换为有效电荷 $q_{\rm eff}$。$R_{nd}(r)$ 也和自由离子的径函不同。

2. 三角坐标系

以群 O 的轴 C_3(在 1 的坐标系中写为[111])作为 Z 轴，Y 轴取为轴 $C_2'[1\overline{1}0]$。在此三角坐标系中 A_1 型的晶场势(7.4)成为:

$$v_c = A_0^0 + A_4^0{}' r^4 [c_0^{(4)} + \sqrt{10/7}\ (c_3^{(4)} - c_{-3}^{(4)})] \tag{7.19}$$

晶场波函

$$\begin{cases} |t_2x_-> = \sqrt{2/3}\ |22> - \sqrt{1/3}\ |2\overline{1}> \\ |t_2x_0> = |20> \\ |t_2x_+> = -[\sqrt{2/3}\ |2\overline{2}> + \sqrt{1/3}\ |21>] \end{cases} \tag{7.20}$$

$$\begin{cases} |eu_-> = \sqrt{1/3}\ |22> + \sqrt{2/3}\ |2\overline{1}> \\ |eu_+> = -[\sqrt{1/3}\ |2\overline{2}> - \sqrt{2/3}\ |21>] \end{cases}$$

由于现在的 $\varepsilon_{t_2} = <20|c_0^{(4)} r^4|20> A_4^0{}' = B_4^0{}' <20|c_0^{(4)}|20>$

$$= 6B_4^0{}' / 21 = -4D_q$$

故 $$D_q = -B_4^{0\prime}/14 \tag{7.21}$$

或 $$B_4^{0\prime} = -14D_q = -2/3B_4^0 \tag{7.22}$$

这从 A_4^0 的计算式(7.15)看是容易理解的，因为配位离子在三角系中的(Θ_j, Φ_j)和在四角系中不同。

二、立方晶场中 d^N 离子的项能

现在要由式(7.3)的 V_c 和式(5.105)的 H_Q 共同决定晶场谱项。通常有弱晶场或强晶场两种能量表象，其表象基是不同的 d^N 波函，即分别是 H_Q 和 V_c 的本征函数。

1. 弱晶场表象

此即第五章中使 H_0、H_Q 都已对角化的表象，它以波函 $|d^N\eta SLM_SM_L>$ 为基。其中 H_Q 的本征值仍如表 5.6 所示，为拉卡参量 A，B，C 的线性和。因为式(7.3)的 V_c 是式(5.4)的单电子型算符，故 V_c 的矩阵元可用类似于式(5.88)的公式计算，但注意到式(7.7)一这里所涉的约化元不是式(5.89)的 $V^{(k)} = \sqrt{2k+1}\, U^{(k)}$ 的约化元，而是 $U^{(k)} = \sum_{i=1}^{N} u^{(k)}(i)$的约化元乘以单电子约化元$<d\|c^{(k)}\|d>$[参考式(4.58)、(4.59)和(5.4)]，于是有：

$$<d^N\eta SLM_SM_L|V_C|d^N\eta' S' L' M_S' M_L'>$$

$$= \delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}\sum_{kq} B_k^q(-1)^{L-M_L}\begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M_L' \end{pmatrix}<d^N\eta SL\|U^{(k)}\|d^N\eta' S' L'>$$

$$\cdot <d\|c^{(k)}\|d> \tag{7.23}$$

其中 $<d\|c^{(k)}\|d>$ 可通过将 $l_f = l_i = 2$ 代入式(4.63)而算出，$U^{(k)}$的约化元[其计算参见式(5.89)] 数值可查表[9] 及式(5.94)得到。将$(H_0 + H_Q + V_C)$在上述表象中的能量矩阵对角化，得到的本征值

就是各晶场谱项态 $|d^N[\eta\, S\, L]\Gamma\, r>$ 的能量 $E(d^N[\eta\, S\, L]\Gamma)$，它对表示 Γ 的 n 个 r 不同的态是简并的(这里加上方括号[ ] 的量子数是该数混合中的主值。在此，S 实际上没有混合，故 S 不同的矩阵可以互相分开)。这种方法虽原则上可行，但当 N 较大，又取 d^N 的完全表象时，维度过大，且对角化要求所有参量 B，C，$B_k^q(k\neq 0)$ 均已赋值。注意，由表 5.6 看出，d^N 各谱项能中都含 $[N(N-1)/2]A$。亦即，$(N\varepsilon_0+NB_0^0+N(N-1)A/2)$ 对于 d^N 组态的各谱项都相同，在 d^N 组态内的 $d-d$ 跃迁中观察不到。不计它们不会影响各项能的相对位置。

降低能量矩阵维度的一种办法是将 L 相同，但 M_L 不同的态 $|LM_L>$ 线性组合成对称点群不可约表示的基矢 $|d^N\eta SM_S L\Gamma r>$：

$$|L\Gamma r>=\sum_{M_L} S^L_{m_L\Gamma r}\ |LM_L> \tag{7.24}$$

这可用投影算符法作出。投影系数 $S^J_{M,\Gamma r}$ 也有表可查：[11] 的表 5 给出了 $J=0,1,2,\cdots 12$ 的投影系数表；[12] 的表 A19也给出了 $J=0,1,\cdots 6$ 和 $J=1/2,3/2,\cdots 9/2$ 的这种系数表(J 为半整数者在计及奇数电子系的自旋时有用)。注意，在第二章第六节已说明，这种系数表可互相不同，因为一个不可约表示的矩阵以及其简并的 n 个基矢的公共相因子都有选择的余地。但算出的能量本征值不受影响。

因为仅在 $SM_S\Gamma r$ 相同的态 $|d^N\eta SM_S L\Gamma r>$ 之间 V_c 才有非 0 的矩阵元，从而可将 S，Γ 相同的那些项组成维度较小的矩阵分别进行对角化。也就是，对每个 $^{2S+1}\Gamma$，选定一个分量 (M_S, r) 确定而 (η, L) 不同的若干态作为表象基矢，这种 $^{2S+1}\Gamma$ 出现几次，矩阵就是几维。对角化这些矩阵即可得到各个能量 $E(^{2S+1}\Gamma)$，然后可得到相应波函。

立方场中 d^2 全组态的这种能量矩阵见表 7.1[13]。

表 7.1　立方晶场中d^2组态的能量矩阵(弱晶场表象)

$$^1A_{1g}$$

$$\begin{array}{cc} ^1S & ^1G \\ \begin{bmatrix} A+14B+7C+2\varepsilon_0 & 4\sqrt{6}\,D_q \\ 4\sqrt{6}\,D_q & A+4B+2C+2\varepsilon_0+4D_q \end{bmatrix} \end{array}$$

$$^1E_g$$

$$\begin{array}{cc} ^1D & ^1G \\ \begin{bmatrix} A-3B+2C+2\varepsilon_0+\frac{24}{7}D_q & \frac{40}{7}\sqrt{3}\,D_q \\ \frac{40}{7}\sqrt{3}\,D_q & A+4B+2C+2\varepsilon_0+\frac{4}{7}D_q \end{bmatrix} \end{array}$$

$$^1T_{2g}$$

$$\begin{array}{cc} ^1D & ^1G \\ \begin{bmatrix} A-3B+2C+2\varepsilon_0-\frac{16}{7}D_q & \frac{20}{7}\sqrt{3}\,D_q \\ \frac{20}{7}\sqrt{3}\,D_q & A+4B+2C+2\varepsilon_0-\frac{26}{7}D_q \end{bmatrix} \end{array}$$

$$^3T_{1g}$$

$$\begin{array}{cc} ^3F & ^3P \\ \begin{bmatrix} A-8B+2\varepsilon_0-6D_q & -4D_q \\ -4D_q & A+7B+2\varepsilon_0 \end{bmatrix} \end{array}$$

$^1T_{1g}$	$^3T_{2g}$	$^3A_{2g}$
^1G	^3F	^3F
$A+4B+2C+2\varepsilon_0+2D_q$	$A-8B+2\varepsilon_0+2D_q$	$A-8B+2\varepsilon_0+12D_q$

2. 强晶场表象

S.Sugano 和 Y.Tanabe[14] 等以群 O 中的 t_2 和 e 型单电子波函 $|t_2\xi>$，$|eu>$ 等为基础，考虑到泡里原理并利用群 $SU(2)$ 和群 O 的不可约表示直乘约化系数[即 C-G 系数(3.110)和广义 C-G 系数 $<\Gamma_1 r_1\ \Gamma_2\ r_2|\Gamma_1\Gamma_2\Gamma r>$]，结构出 N 电子系立方晶场组态 $t_2^m e^{N-m}$[m 个电子占 t_2 能级，$(N-m)$ 个电子占 e 能级] 的波函 $|t_2^m(S_1\Gamma_1)e^{N-m}(S_2\Gamma_2)S\Gamma M_S r>$ 作为能量表象的基。在这样的表象中，H_0 和 V_c 都是对角化的，本征值分别为 $N\varepsilon_0$ 和 $[NB_0^0-m(4D_q)+(N-m)(6D_q)]$。所以，只有 H_Q 的矩阵是非对角化的，需要计算。他们仿照自由原(离)子理论中在slater 行列式为基础的波函间求 H_Q 矩阵元的办法，将这里的 H_Q 矩阵元化为两电子库仑积分如 $J(\xi\eta)$ 和交换积分如 $K(\xi v)$ 等的线性组合。最后将式(7.12)的波函代入[即限制 t_2 和 e 型波函属中心离子的 d 波函]，就将它们表为拉卡参量 A，B，C 的线性组合。[14] 的附录IV 给出了所有 d^N 组态的 H_Q 矩阵(略去含 A 的项)，[12] 的表A26—A30 也列出了它们(包括含 A 的项)。

在 H_Q 的这种矩阵上加入 H_0 和 V_C 的对角元(本征值)，就得到强晶场表象中的项能矩阵，d^2 的这种矩阵如表 7.2 所示。代入各种能量参数的值，再对角化所得矩阵即得这种表象中的晶场项能，对应的波函一般是这种表象基矢的线性组合，例如以 $t_2^m(S_1\Gamma_1)e^{N-m}(S_2\Gamma_2)$ 所生成的态 $|S\Gamma M_S r>$ 为主的态可表为 $|[t_2^m(S_1\Gamma_1)e^{N-m}(S_2\Gamma_2)]S\Gamma M_S r>$。

d^2 全组态的这种矩阵如表 7.2[13]。

给表 7.1 和 7.2 中的参量以关系 $C=4B$，$D_q=2B$，则两种表象给出的各谱项相对能量 E/B 的相对位置是完全重合的，如图 7.1 所示。这是因为二者都对角化了 d^2 全组态中的能量矩阵，仅是表象不同。图中中线左右两侧的能级则是分别忽略同种 $^{2S+1}\Gamma$ 但不同 ^{2S+1}L 间或不同 $t_2^m(S_1\Gamma_1)e^{N-m}(S_2\Gamma_2)$ 间的作用的计算结果，二者很不相同。如果只部分的考虑这种作用(例如用微扰公式而不是

表 7.2　立方晶场中d^2组态的能量矩阵(强晶场表象)

$^1A_{1g}$

$$\begin{array}{cc} (t_{2g})^2 & (e_g)^2 \\ \begin{bmatrix} 2\varepsilon_0-8D_q+A+10B+5C & \sqrt{6}\,(2B+C) \\ \sqrt{6}\,(2B+C) & 2\varepsilon_0+12D_q+A+8B+4C \end{bmatrix} \end{array}$$

^1E_g

$$\begin{array}{cc} (t_{2g})^2 & (e_g)^2 \\ \begin{bmatrix} 2\varepsilon_0-8D_q+A+B+2C & 2\sqrt{3}\,B \\ 2\sqrt{3}\,B & 2\varepsilon_0+12D_q+A+2C \end{bmatrix} \end{array}$$

$^1T_{2g}$

$$\begin{array}{cc} (t_{2g})^2 & (t_{2g})^1(e_g)^1 \\ \begin{bmatrix} 2\varepsilon_0-8D_q+A+B+2C & 2\sqrt{3}\,B \\ 2\sqrt{3}\,B & 2\varepsilon_0+2D_q+A+2C \end{bmatrix} \end{array}$$

$^3T_{1g}$

$$\begin{array}{cc} (t_{2g})^2 & (t_{2g})^1(e_g)^1 \\ \begin{bmatrix} 2\varepsilon_0-8D_q+A-5B & 6B \\ 6B & 2\varepsilon_0+2D_q+A+4B \end{bmatrix} \end{array}$$

$^1T_{1g}$	$^3T_{2g}$	$^3A_{2g}$
$(t_{2g})^1(e_g)^1$	$(t_{2g})^1(e_g)^1$	$(e_g)^2$
$2\varepsilon_0+2D_q+A+4B+2C$	$2\varepsilon_0+2D_q+A-8B$	$2\varepsilon_0+12D_q+A-8B$

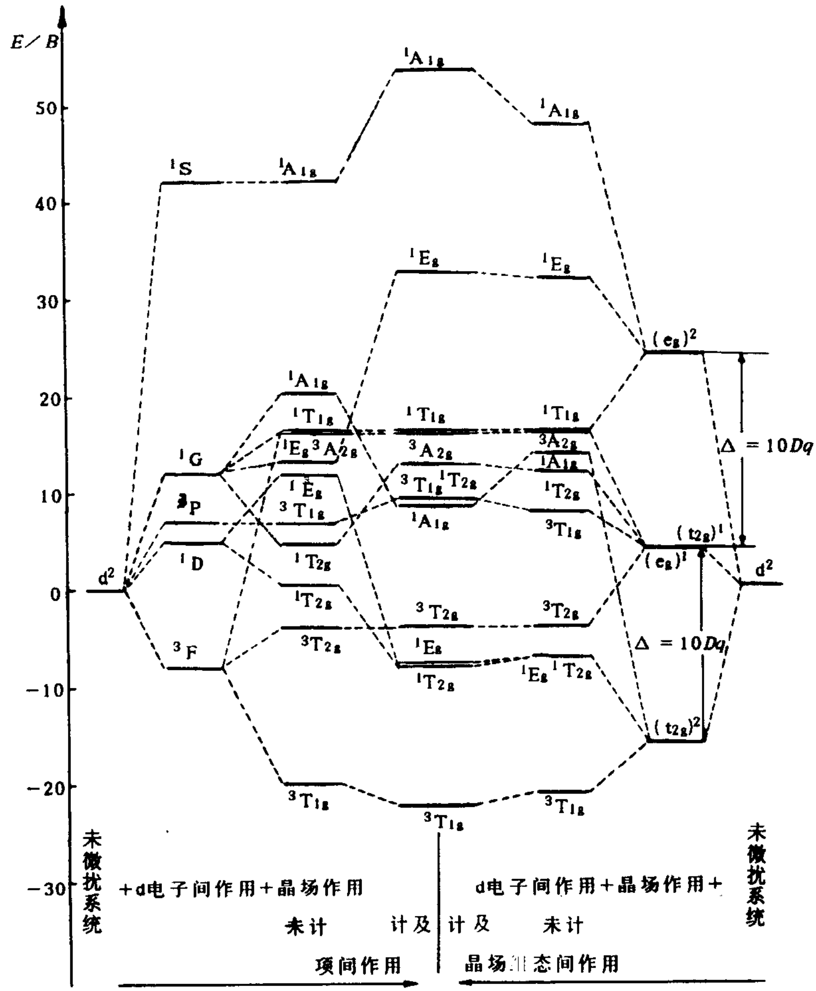


图 7.1　正八面体配位的d^2系统的项分裂($C=4B$，$D_q=2B$)

对角化)、或对角化的矩阵不是 d^N 全组态的(N 大时全组态矩阵维度较大),则这两种表象的结果不同。亦即"弱晶场近似"和"强晶场近似"结果不同。在这种情况下,要根据 H_Q 和 V_C 的相对大小选用比较接近实际的表象为好。

对强晶场表象中的表 7.2 那样的矩阵,选定某个 C/B 比值,以 D_q/B 作为横坐标,E/B 作为纵坐标,可根据对角化能量(H_Q+V_C)矩阵后所得的相对能量值 E/B 作出 $E/B \sim D_q/B$ 曲线。d^3 的这种曲线如图 7.2 所示(图中以 $d\varepsilon$ 和 dr 分别表示 dt_{2g} 和 de_g)。[14] 的图 5.1— 图 5.7 给出了d^2—— d^8的全部这种曲线。[12] 的图 9.2 给的是 d^2—— d^7的这种曲线。它们很有用。

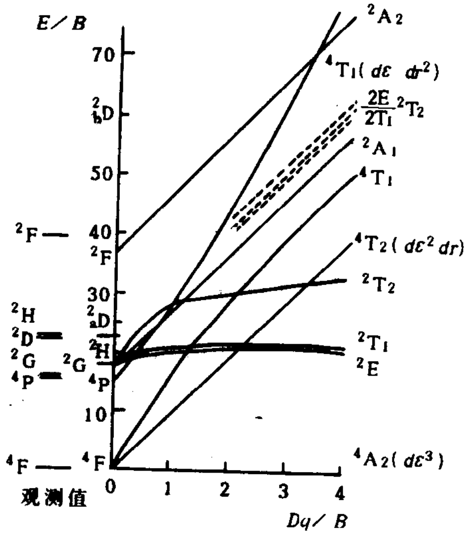


图 7.2 正八面体场中d^3(Cr^{3+}: $C=4.5B$, $B=918cm^{-1}$)的能级曲线

注意,随着 D_q/B 值的增加,同种(S,Γ)的晶场谱项 $^{2S+1}\Gamma$ 的能量不会交叉(如第四章第四节所述),但不同类型的项能可能会交叉。有的甚至基项都可能变化。例如 Mn^{2+}(d^5)和 Mn^{3+}(d^4)在 $D_q \lesssim 3B$ 时基项分别为$(t_2^3e^2)\,^6A_1$和$(t_2^3e)\,^5E$,即 N 个电子自旋全平

行，符合 Hund 定则（使交换能小）；但在 $D_q > 3B$ 时基项分别变成 $(t_2^5)\,^2T_2$ 和 $(t_2^4)\,^3T_1$，因为这时 $\Delta = 10D_q$ 已超过电子间自旋配对所需要的能量，N 个电子全在轨道 t_2 上。$N=6$ 和 7 的 $Co^{3+}(d^6)$ 和 $Co^{2+}(d^7)$ 在 $D_q \approx 2B$ 前后也发生类似变化。这种变化对于络离子磁性有重要影响，出现所谓高自旋和低自旋络合物。如表 7.4 所示。

第二节　立方晶场中 d^N 离子的旋轨耦合能

式(5.107)中的 $\vec{s}_i$ 是电子的固有自旋角动量，在立方晶场中仍保持角动量算符性质，仍是群 R_3 的 D^1 不可约表示基；但因为立方晶场对于无穷小旋转不是不变的，轨道角动量算符 $\vec{l}_i$ 已经丧失了作为哈密顿对称群微量算符的意义[参见式(3.52)] 并在群 O 的有限角度旋转元素变换下表现为 T_1 型不可约表示基，故在强晶场表象中 H_{sl} 有时记为 H_{1T_1}，它是 A_1 型的不可约表示基。

下面先讨论 d^1 的旋轨分裂，然后简述 d^N 在两种表象中的旋轨能。

一、立方晶场中 d^1 的旋轨分裂

计及自旋的 d^1 电子态给出 ^2D 谱项，是群 R_3 的 $D^{1/2} \times D^2$ 直乘表示基。在群 R_3 的子群 O 中 $D^{1/2}$ 表示对应为双值表示 $e' = \Gamma_7$，故 ^2D 约化为

$$e' \times (t_2 \oplus e) = (e'' \oplus u') \oplus u'$$

或即

$$\Gamma_6 \times (\Gamma_5 \oplus \Gamma_3) = (\Gamma_7 \oplus \Gamma_8) \oplus \Gamma_8 \qquad (7.24')$$

上式中用到了群 O 的直乘表示约化表 7.3。亦即，^2D 谱项在立方场中约化成三个不可约表示，对应三个能级，如图 7.3 所示。这类似于在群 R_3 中约化为 $^2D_{3/2}$ 和 $^2D_{5/2}$ 两个能级，它们才是计入 H_{sl}

后哈密顿的本征态。

这些能级对应的波函数可以用群 O^* 的广义 C－G 系数 $<\Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2|\Gamma\gamma>$ 乘以 $|eu>\alpha$ 或 $|t_2\xi>\beta$ 之类的直乘波函进行线性组合而成，这里 α 和 β 分别代表自旋投影为 $\hbar/2$ 和 $-\hbar/2$ 的态。例如

$$|{}^2t_2u'a'>=|t_2e'u'a'>=-\frac{1}{\sqrt{2}}[|t_2\xi>\alpha+i|t_2\eta>\alpha]=(-i)|2\bar{1}>\alpha \tag{7.25}$$

等，上式最后一步中，波函 $|t_2\xi>$ 等已用式(7.12)代入。从上述三个双值表示中各取一个波函，算出式(5.107)的 H_{sl} 在其中的平均值即得图 7.3 中所示的三个分裂能级，即

表 7.3 双值群 O^* 不可约表示直乘的约化

A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'	
A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'	A_1
	A_1	E	T_2	T_1	E''	E'	U'	A_2
		A_1+A_2+E	T_1+T_2	T_1+T_2	U'	U'	$E'+E''+U'$	E
			$A_1+E+T_1+T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$	$E'+U'$	$E''+U'$	$E'+E''+2U'$	T_1
				$A_1+E+T_1+T_2$	$E''+U'$	$E'+U'$	$E'+E''+2U'$	T_2
					A_1+T_1	A_2+T_2	$E+T_1+T_2$	E'
						A_1+T_1	$E+T_1+T_2$	E''
							$A_1+A_2+E+2T_1+2T_2$	U'

$$\begin{aligned} E_{sl}({}^2t_2e'') &= \xi_{nd} \\ E_{sl}({}^2t_2u') &= -1/2\xi_{nd} \\ E_{sl}({}^2eu') &= 0 \end{aligned} \tag{7.26}$$

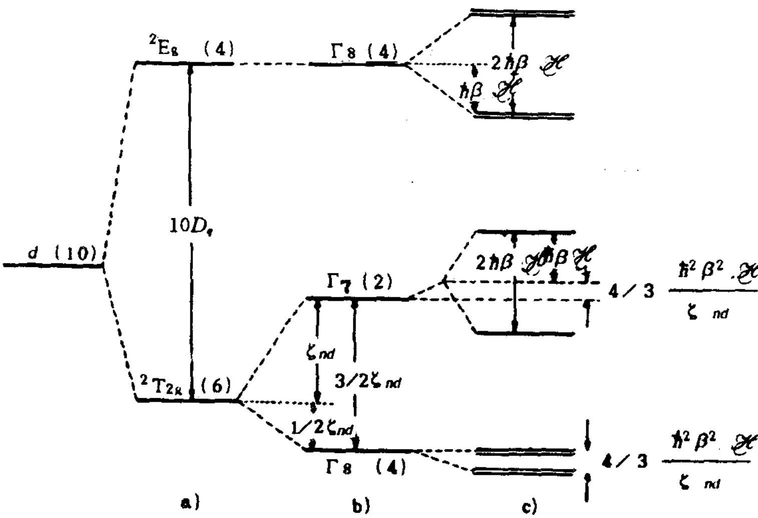


图 7.3 正八面体晶场中d^1的项分裂

a)无旋轨耦合 b)弱旋轨耦合 c)再加弱外磁场 H

其中 $\xi_{nd}=\hbar^2<R_{nd}(r)|\xi_{nd}(r)|R_{nd}(r)>$ 是旋轨耦合参量。考虑到 $<^2t_2u'a|H_{sl}|^2eu'a>=\sqrt{3/2}\ \xi_{nd}$，两个 u 能级应是[在以 $|^2t_2u'a>$ 和 $|^2eu'a>$ 为基的表象中]对角化 (V_C+H_{sl}) 的如下 2×2 能量矩阵所得的两个本征值：

$$\begin{bmatrix} -4D_q-1/2\xi_{nd} & \sqrt{3/2}\ \xi_{nd} \\ \sqrt{3/2}\ \xi_{nd} & 6D_q \end{bmatrix} \tag{7.27}$$

其中 V_C 是对角的，本征值分别为 $-4D_q$ 和 $6D_q$，H_{sl} 的对角元则由式(7.26)而得。

需要指出，由于群 O 各不可约表示矩阵和基选取的任意性，

其广义 C－G 系数也有任意性，因而式(7.25)的波函只是一种可能的选择，但式(7.27)的能量矩阵元则是完全确定的。

二、强晶场表象中 d^N 的旋轨分裂

S.Sugano 等把 H_{sl} 写成 $V_{q\bar{r}}(1\,T_1)$ 的下述线性组合

$$H_{sl}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[-V_{+1\alpha}(1\,T_1)+iV_{+1\beta}(1\,T_1)\right]$$

$$+\frac{1}{\sqrt{2}}\left[V_{-1\alpha}(1\,T_1)+iV_{-1\beta}(1\,T_1)\right]+V_{0\gamma}(1\,T_1)$$

其中 $q=(0,\pm 1)$ 是 1 阶球张量 $\vec{s}$ 的分量下标，$\bar{r}=(\alpha,\beta,\gamma)$ 是 T_1 型算符 $\vec{L}$ 的分量下标，$V_{-1\alpha}(1\,T_1)=\sum_{i=1}^{N}s_{-1}(i)t_\alpha(i)$ 等。他们并采用拉卡对自由原(离)子所引进的算符方法，用下述类于式(5.44)的公式(7.29)计算 H_{sl} 在以自旋轨道直乘型波函

$$|\alpha S\Gamma M_S r\rangle=|t_2^n(S_1\Gamma_1)e^{N-n}(S_2\Gamma_2)S\Gamma M_S r\rangle \tag{7.28}$$

为基矢的表象中的矩阵元

$$\langle\alpha S\Gamma M_S r|V_{q\bar{r}}(1\,T_1)|\alpha' S'\Gamma' M_S' r'\rangle$$

$$=([S][\Gamma])^{-1/2}\langle SM_S|S'M_S'1\,q\rangle\langle\Gamma r|\Gamma' r' T_1\bar{r}\rangle$$

$$\langle\alpha S\Gamma\|V(1\,T_1)\|\alpha' S'\Gamma'\rangle \tag{7.29}$$

式中：$[S]=2S+1$，$[\Gamma]$ 是不可约表示 Γ 的维度；自旋的 C－G 系数和广义 C－G 系数可分别在[14] 的附录Ⅲ 和 II 中查到；各 d^N $(N=1,2,\cdots 5)$完全组态中所有上述 $V(1\,T_1)$的约化元都可在其附录Ⅶ 中查到。

可以将这种 H_{sl} 矩阵加到$(H_Q+V_C+H_0)$的矩阵上去对角化，

以得到计及 H_{sl} 的能级。也可以利用 H_{sl} 的这种矩阵元去作微扰修正。

J.S.Griffth 在[12] 的表 A33—A38 中给出了 d^2-d^7 的低能谱项的 H_{sl} 矩阵元。表象的基矢是自旋轨道直乘约化的立方晶场谱项波函 $|(t_2^m e^{N-m})^{2S+1}\Gamma\Gamma' r'\rangle$，其中不可约表示 $\Gamma'\subset\Gamma_S\times\Gamma$。显然，$H_{sl}$ 的矩阵元不依赖于基分量 r'，所以表中不列出它。

图 7.4 列出了强立方晶场表象中 d^2 的基组态 t_{2g}^2 的旋轨耦合能级分裂。这种分裂在光谱中表现为较精细的结构。因为通常三价的 $(3d)^N$ 离子，其 ξ_{3d} 的量级为 200cm^{-1}，D_q 量级为 1500cm^{-1}，拉卡参量 B 为 800cm^{-1}，C≳4B。但是，正是由于 H_{sl} 混合了 $\Delta S=\pm1$ 的谱项才使得自旋禁戒跃迁的强度实际不为零，对光谱的结构有重要的贡献。此外，H_{sl} 的计入对材料的磁性，特别是顺磁波谱有重要影响，将在第四节讲到。

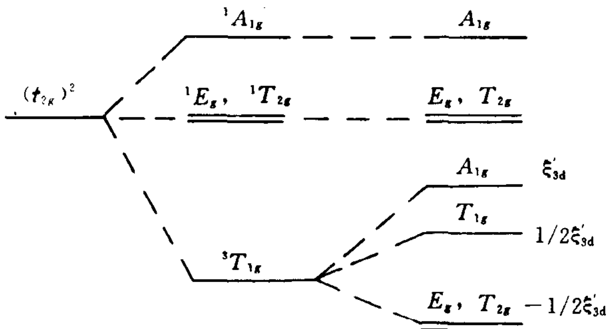


图 7.4　正八面体场中基组态 $(t_{2g})^2$ 的旋轨耦合分裂

三、弱晶场表象中 d^N 的旋轨分裂

唐敖庆等[11] 把拉卡的张量算符方法延伸到点群，特别是选定

立方点群 O 各不可约表示的基，通过式(5.78)建立了群 $SO(3)$和群 O 的联系。因而在自由原子已有的光谱系数表的基础上，对应延伸了的群链，给出立方点群 O(乃至群 D_4 或 D_3 等)中各种矩阵元的张量算符公式和式中所需系数及约化元的表。

[11] 的表 12 给出了 $d^N(N=1,2,\cdots 5)$完全组态中 H_{sl} 的矩阵元，表象的基是 $|d^N\eta SL\Gamma_S\Gamma\Gamma'r'>$。在这个表象中：$H_0$ 是常数矩阵；H_Q 对$(\eta SL\Gamma_S\Gamma\Gamma'r')$是对角的，本征值仍如表 5.6 所示；$V_C$ 则对 $\beta=(S\Gamma_S\Gamma\Gamma'r')$是对角的，其矩阵元公式为：

$$<d^N\eta_1S_1L_1\Gamma_{S1}\Gamma_1\Gamma'r'|V_{A_1a_1}^{(4)}|d^N\eta_2S_2L_2\Gamma_{S2}\Gamma_2\Gamma'r'>$$

$$=\delta_{\beta_1\beta_2}[\Gamma_1]^{-1/2}V\begin{pmatrix}L_1 & L_2 & 4\\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & A_1\end{pmatrix}^*<d^N\eta_1S_1L_1\|U^{(4)}\|d^N\eta_2S_2L_2>(3\sqrt{\frac{6}{5}}\Delta)\tag{7.30}$$

其中 $U_{A_1a_1}^{(4)}$ 是从群 $SO(3)$的 $k=4$ 的球张量结构出的群 O 的 A_1a_1 型算符，包括在下列晶场能表式中

$$V_C=V_{A_1a_1}^{(4)}=(3\sqrt{\frac{6}{5}}\Delta)U_{A_1a_1}^{(4)}\tag{7.31}$$

这里 $\Delta=10D_q$；式(7.30)右端的系数 V 就是前述他们引入的联系群 $SO(3)$和群 O 的系数，可在[11] 的表 11 中查到；$U^{(4)}$的约化元可在[9] 中查到。

第三节 低对称晶场中 d^N 离子的能级

晶场的对称群低于立方体群和四面体群时，d^N 离子的晶场能 V_C 就包括不止一个晶场参量(24 阶群 D_{6h} 亦是这样)。我们首先以 d^1 为例，说明低对称 V_C 的结构和影响，然后再简述求解 d^N 能

级的各种表象。

一、四角和三角畸变晶场中的 d^1 离子能量

比立方对称低的络离子,其对称群常为群 $O_h = O\times C_i$ 的子群 $D_{4h}=D_4\times C_i$ 或 $D_{3d}=D_3\times C_i$,甚至为群 D_{4h} 或 D_{3d} 的子群。群 D_{4h} 还保留有群 O_h 的一个 4 重轴,群 D_{3d} 则还有群 O_h 的一个 3 重轴。它们分别被取为 Z 轴,对应于群 O_h 的四角和三角坐标系。

1. 四角畸变

(1) 从群 R_3 和子群 D_4 不可约表示间的下述相容关系(分支律)[1]

$$
\begin{aligned}
&D^0 = A_1 \\
&D^2 = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E \qquad\qquad (7.32)\\
&D^4 = 2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus 2E
\end{aligned}
$$

知,$k=0,2,4$ 的球张量可分别约化出群 D_4 的 1,1,2 个 A_1 型算符。用投影算符方法可作出这些算符,它们乘以 $A_k^q r^k$ 加起来给出 D_4 对称的晶场势能:

$$
V_c(D_4) = A_0^0 + A_2^0 r^2 C_0^{(2)} + A_4^0 r^4 C_0^{(4)} + A_4^4 r^4 (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \qquad (7.33)
$$

(2) 设对象是 Z 向配位矩离 $R_{\parallel}$ 已不等于 xy 平面内四个配位矩离 $R_{\perp}=R$ 的(四角畸变)八面体配位络离子。则在点荷配位模型中:

$$
A_0^0 = \frac{4qe^2}{R} + \frac{2qe^2}{R_{\parallel}}
$$

$$
A_2^0 = -2qe^2\left(\frac{1}{R^3} - \frac{1}{R_{\parallel}^3}\right)
$$

$$A_4^0 = qe^2 \left(\frac{3}{2R^5} + \frac{2}{R_{\parallel}^5} \right)$$

$$A_4^4 = qe^2 \frac{\sqrt{70}}{4R^5} = \sqrt{\frac{5}{14}} \frac{7qe^2}{2R^5} \tag{7.34}$$

和 6 个配位距离均为 R 的正八面体络离子的式(7.9)及点荷配位的式(7.16)相比较，式(7.33)可写为

$$V_c(D_4) = V_c(O) - \Delta A_0^0 - 7D_s C_0^{(2)} - 21 D_t C_0^{(4)} \tag{7.35}$$

其中 $$\Delta A_0^0 = 2qe^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{\parallel}} \right)$$

$$D_s = \frac{2qe^2}{7} \left(\frac{1}{R^3} - \frac{1}{R_{\parallel}^3} \right) \overline{r^2} \tag{7.36}$$

$$D_t = \frac{2qe^2}{21} \left(\frac{1}{R^5} - \frac{1}{R_{\parallel}^5} \right) \overline{r^4}$$

这里的 ΔA_0^0 可和正八面体的 A_0^0 一起并入 H_0 中修正 $\varepsilon_{nd} = \varepsilon_0$；将式(7.14)用直角坐标表达，易见 A_4^4 不含 Z 轴上两配位离子贡献，故它和正八面体的 A_4^4 相同；畸变所新引入的两个晶场参量 D_s 和 D_t 当 $R_{\parallel} = R$ 时还原为零，其符号当 $R_{\parallel} > R$ 时为正。

(3) 注意到群 O 和子群 D_4 不可约表示间的下述分支律：

$$A_1 = A_1 \quad , \quad A_2 = B_1 \quad , \quad E = A_1 \oplus B_1$$

$$T_1 = A_2 \oplus E \quad , \quad T_2 = B_2 \oplus E \tag{7.37}$$

可知 d^1 在正八面体中的 t_2 和 e 能级均分裂为两条。将式(7.35)在式(7.12)的态间求矩阵元，利用式(4.52)和(4.63)并略去含 A_0^0 的

项可得:

$$
\begin{aligned}
&\varepsilon(a_1) = \langle eu|V_c(D_4)|eu\rangle = 6D_q - 2D_s - 6D_t \\
&\varepsilon(b_1) = \langle ev|V_c(D_4)|ev\rangle = 6D_q + 2D_s - D_t \\
&\varepsilon(b_2) = \langle t_2\zeta|V_c(D_4)|t_2\zeta\rangle = -4D_q + 2D_s - D_t \\
&\varepsilon(e) = \langle t_2\xi|V_c(D_4)|t_2\xi\rangle = -4D_q - D_s + 4D_t = \langle t_2\eta|V_c(D_4)|t_2\eta\rangle
\end{aligned}
\tag{7.38}
$$

由此很易作出 d^1 的能级分裂图,为图 7.5 所示。

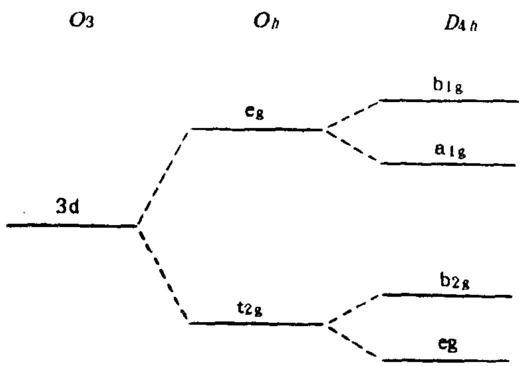


图 7.5 四角畸变场中d^1的能级分裂

(4) 式 (7.35) 是球张量分量线性组合的形式。从群链 $R_3 \supset O \supset D_4$ 角度看,其中 $C_0^{(2)}$可写成算符 $V_{EA_1a_1}^{(2)}$,表明它是由群 R_3 的不可约表示 D^2 的基,即 $k=2$ 的球张量出发,经由子群 O 的不可约表示 E 而结构出的作为子群 D_4 的不可约表示基矢 A_1a_1 型算符,参见约化分支律(7.5)和(7.37)。与此相应,参量 $7D_s$ 可写成参量 $B_{EA_1}^{(2)}$。同样地,式(7.33)中所含 $k=4$ 的项可重写成:

$$
A_{A_1A_1}^{(4)} r^4 V_{A_1A_1a_1}^{(4)} + A_{EA_1}^{(4)} r^4 V_{EA_1a_1}^{(4)} = A_4^0 r^4 C_0^{(4)} + A_4^4 r^4 (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \tag{7.39}
$$

其中
$$V_{A_1A_1a_1}^{(4)}=C_0^{(4)}+\sqrt{\frac{5}{14}}\left(C_4^{(4)}+C_{-4}^{(4)}\right)$$

$$V_{EA_1a_1}^{(4)}=C_0^{(4)}-\sqrt{\frac{7}{10}}\left(C_4^{(4)}+C_{-4}^{(4)}\right) \tag{7.40}$$

这可用投影算符方法证实。从而，由式(7.39)和(7.40)可导出 $A_{A_1A_1}^{(4)}$ 和 $A_{EA_1}^{(4)}$ 用 $A_q^{(k)}$ 表达的关系式，再参考式(7.34)可得它们在点电荷模型中的表达式：

$$A_{A_1A_1}^{(4)}=\frac{1}{12}\left(7A_4^0+\sqrt{70}\ A_4^4\right)=\frac{7}{6}\left(\frac{2}{R^5}+\frac{1}{R_{\parallel}^5}\right)qe^2$$

$$A_{EA_1}^{(4)}=\frac{1}{12}\left(5A_4^0-\sqrt{70}\,A_4^4\right)=\frac{5}{6}\left(\frac{-1}{R^5}+\frac{1}{R_{\parallel}^5}\right)qe^2 \tag{7.41}$$

由此可见，$R_{\parallel}=R$ 时 $A_{A_1A_1}^{(4)}$ 化成式(7.16)中的 A_4^0 且 $A_{EA_1}^{(4)}$ 还原为零。唐敖庆等[11] 就是将算符和波函都按这种群链的不可约表示标志后，用类如式(7.30)那样的公式算矩阵元的，可称为群链表象法。

2. 三角畸变

现讨论正八面体沿轴 $C_3[111]$ 伸长或缩短的畸变络离子。这时已没有 4 重对称轴，对称群为 $D_{3d}=D_3\times C_i$。类似于式(7.32)，群 R_3 和子群 D_3 的不可约表示间有如下相容关系

$$D^0=A_1$$

$$D^2=A_1\oplus 2E \tag{7.42}$$

$$D^4=2A_1\oplus A_2\oplus 3E$$

采用三角坐标系，由投影算符方法可得：

$$V_c(D_3)=A_0^0+A_2^0\,r^2C_0^{(2)}+A_4^0\,r^4C_0^{(4)}+A_4^3\,r^4(C_3^{(4)}-C_{-3}^{(4)}) \quad (7.43)$$

和式(7.19)相比，它多出含 A_2^0 的项，且 A_4^0 和 A_4^3 已互相独立，A_0^0 的值也有所改变，这些都类似于式(7.33)相对于式(7.9)的变化。类似于式(7.35)，$V_c(D_3)$又可写成

$$V_c(D_3)=V_c(O)-\Delta A_0^0-7D_\sigma C_0^{(2)}-21D_\tau C_0^{(4)} \quad (7.44)$$

类似于式(7.37)，群 O 和其子群 D_3 不可约表示间的分支律为：

$$\begin{aligned} &A_1=A_1 \quad , \quad A_2=A_2 \quad , \quad E=E \\ &T_1=A_2\oplus E \quad , \quad T_2=A_1\oplus E \end{aligned} \quad (7.45)$$

由之可见：正八面体中 d^1 的 t_2 能级分裂为两条；e 能级不分裂，但和 t_2 能级中分裂出的 e 能级有相互作用(将二者相互排斥开一点)。类似于由式(7.35)到式(7.38)，求式(7.44)在式(7.20)的态函间的矩阵元，得

$$\begin{aligned} &\varepsilon(t_2a_1)=\varepsilon(x_0)=-4D_q-2D_\sigma-6D_\tau \\ &\varepsilon(t_2e)=\varepsilon(x_\pm)=-4D_q+D_\sigma+2D_\tau/3 \\ &\varepsilon(e\,e)=\varepsilon(u_\pm)=6D_q+7D_\tau/3 \\ &<t_2x_\pm|V_c(D_3)|eu_\pm>=\sqrt{2}\,(D_\sigma-5D_\tau/3) \end{aligned} \quad (7.46)$$

其余非对角矩阵元为零。不计两 e 态之间作用时

$$\varepsilon(t_2e)-\varepsilon(t_2a_1)=3D_\sigma+20D_\tau/3=\Delta' \quad (7.47)$$

为三角分裂能。沿 Z 轴伸长的畸变对应的 $\Delta'>0$，故态 $|t_2a_1>=|t_2x_0>=|2\ 0>$的能量最低(其电子云沿 Z 轴极大)，如图 7.6 所示。

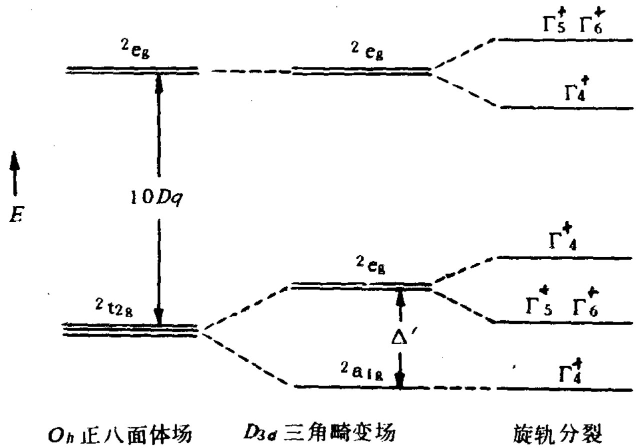


图 7.6　三角畸变晶场中d^1的能谱分裂

从群表示链看，$C_0^{(2)}$是算符$V^{(2)}_{T_2A_1a_1}$，而

$$
\begin{aligned}
V^{(4)}_{A_1A_1a_1} &= C_0^{(4)} + \sqrt{10/7}\ \left(C_3^{(4)} - C_{-3}^{(4)}\right) \\
V^{(4)}_{T_2A_1a_1} &= C_0^{(4)} - \frac{1}{2}\sqrt{7/10}\ \left(C_3^{(4)} - C_{-3}^{(4)}\right)
\end{aligned}
\qquad (7.48)
$$

当然这些都是写于三角坐标系中的。

二、低对称晶场中 d^N 离子的能级

1. 弱晶场表象

如第一节，选 $|d^N\eta SLM_SM_L>$ 为基，晶场能 $V_C=\sum_{i=1}^{N}v_c(\vec{x}_i)$写为$\sum_i C_q^{(k)}(\theta_i\,\varphi_i)$乘以晶场参量 $B_k^q=A_k^q\,\overline{r^k}$ 的线性组合(其所含的项用

类似一中的方法决定)。V_C 的矩阵元用式(7.23)计算。在这个表象中,H_0 和 H_Q 的矩阵都是对角化的,但 H_{sl} 的矩阵元要从式(5.109)进行变换为[15]:

$$< d^N\eta SLM_SM_L|H_{sl}|d^N\eta 'S 'L 'M_S 'M_L ' >$$

$$= \xi_{nd}(-1)^{L-M_L'+S-M_S}\sqrt{l(l+1)(2l+1)} < d^N\eta SL\|V^{(11)}\|d^N\eta 'S 'L ' >$$

$$\sum_m \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S & -m & M_S' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M_L & m & M_L' \end{pmatrix} \tag{7.49}$$

其中 $V^{(11)}=W^{(11)}/\sqrt{6}$ 的约化元可查表[9] 得到。

对角化$(H_0+H_Q+V_C+H_{sl})$的能量矩阵,就可得到 d^N 的能级;也可在对角化时不计 H_{sl}(而用它的矩阵元最后作微扰修正),这时自旋不同的态的能量可分别用不同矩阵去解,矩阵维度可大大降低。

晶场对称性很低(例如 $BeAl_2O_4$: Cr^{3+} 中的 Cr^{3+} 处于 C_s 对称环境中)时,晶场参量数很多(例如 8 个)。甚至参量总数多于可得到的光谱数据个数,使参量拟合不能进行。作者和刘世宇[15] 在等效电荷模型中仅将 B_k^q[式(7.6)和(7.15)]中的两个 $q\overline{r}^k$ $(k=2,4)$ 作为拟合晶场参量,结果表明这是一个值得尝试的近似方法。

2. 立方晶场表象

在 Tanabe 等的立方晶场表象中,H_0, H_Q 和 H_{sl} 的矩阵元已分别在第一和第二节中讲过。利用式(7.37)和(7.45)之类的分支律和有关讨论,可将四角或三角对称的晶场能 V_C(在四角或三角群中是 A_1 型的)分别写为群 O 中形为 $V_v(E)$ 或 $V_{x_0}(T_2)$ 的算符,并用群 O 中的魏 - 艾定理计算 V_C 在式(7.28)所示的波函之间的矩阵元。这样做时,需要知道 $V(E)$ 在这些 N 电子态中的约化元

$$<t_2^n(S_1\Gamma_1)e^{N-n}(S_2\Gamma_2)S\Gamma\|V(E)\|t_2^{n'}(S_1'\Gamma_1')e^{N-n'}(S_2'\Gamma_2')S\Gamma'>$$

或 $V(T_2)$的约化元。为此，可利用[14] 中给出的立方场的行列式波函，而将它表为 v_c 在单电子态（仅 t_2 和 e 两种）间的约化元 $<e\|v(e)\|e>$，$<t_2\|v(e)\|t_2>$ 或 $<t_2\|v(t_2)\|t_2>$，$<t_2\|v(t_2)\|e>$ 的线性和。这种单电子约化元含径向积分，可作为晶场参量处理。

也可用唐敖庆等[11] 的群链式标志的立方（甚至更低对称的）场表象。其中，H_Q、H_{sl} 和立方晶场能 $V_{A_1a_1}^{(4)}$ 的矩阵元计算已在前节末讲过。对晶场能 V_C 的低对称项也可用式(7.30)那样的方法算其矩阵元，因算符已不是群 O 的 A_1 型（而是例如 E 或 T_2 型），因而矩阵仅对$(S\Gamma_S)$是对角的。这种表象中，低对称络离子问题所要对角化的矩阵维度当然比立方络离子的要大些。

第四节　晶场中的塞曼分裂波谱

在磁场中，络离子哈密顿的对称性一般要降低，当磁场沿着络离子某一对称轴方向时，哈密顿即成为沿该轴轴对称的。络离子的自旋会沿该轴量子化，而轨道矩在晶场中完全淬灭或部分淬灭，这影响到旋轨作用能以及顺磁分裂的 Lande 因子，需要作具体分析。本节先讨论立方场中基项轨道矩淬灭和顺磁分裂，然后简述低对称络离子的顺磁分裂谱。它们和波谱学有密切关系。

一、立方晶场中 d^N 离子基项的轨道矩淬灭和塞曼分裂

1. 轨道淬灭

立方晶场中 d^N 离子的轨道态已不是用轨道矩量子数 L 和 M_L，而是用群 O 的不可约表示 Γ 和 r 标志。相应地，轨道矩 $\vec{L}$ 是 T_1 型算符，已如前述。特别是，能量最低的基项 ${}^{2S+1}\Gamma$ 中 L 的平均值当 $\Gamma\times\Gamma$ 不包含 T_1 时将为零。由群 O 表示直乘约化（表 7.3）知

仅当 $\Gamma = T_1$ 或 T_2 时 $\vec{L}$ 的平均值不为零，且 $\vec{L}^2$ 的量子数为 1；$\Gamma = A_1$ 或 A_2 或 E 时，轨道矩完全淬灭，$\vec{L}^2$ 本征值为零。

从立方晶场表象看，基项 $^{2S+1}\Gamma$ 和确定的晶场组态 $t_2^m e^{N-m}$ 相对应。如前所述，晶场分裂能 $10D_q$ 与自旋反向配对能（由拉卡参量 B 和 C 的线性组合表示）的竞争决定电子填充 t_2 或 e 能级的状况，从而有高自旋和低自旋两类络离子。具有群 O_h 和 T_d 对称性的 d^N $(N=1,2,\cdots 9)$ 离子基项的这种分类见表 7.4。

表 7.4　八面体和四面体络离子的基项

	群 O		群 T_d	
	高自旋	低自旋	高自旋	低自旋
d^1	$(t_2^1)\,^2T_{2g}$		$(e^1)\,^2E$	
d^2	$(t_2^2)\,^3T_{1g}$		$(e^2)\,^3A_2$	
d^3	$(t_2^3)\,^4A_{2g}$		$(e^2t_2^1)\,^4T_1$	$(e^3)\,^2E$
d^4	$(t_2^3e^1)\,^5E_g$	$(t_2^4)\,^3T_{1g}$	$(e^2t_2^2)\,^5T_2$	$(e^4)\,^1A_1$
d^5	$(t_2^3e^2)\,^6A_{1g}$	$(t_2^5)\,^2T_{2g}$	$(e^2t_2^3)\,^6A_1$	$(e^4t_2^1)\,^2T_2$
d^6	$(t_2^4e^2)\,^5T_{2g}$	$(t_2^6)\,^1A_{1g}$	$(e^3t_2^3)\,^5E$	$(e^4t_2^2)\,^3T_1$
d^7	$(t_2^5e^2)\,^4T_{1g}$	$(t_2^6e^1)\,^2E_g$	$(e^4t_2^3)\,^4A_2$	
d^8	$(t_2^6e^2)\,^3A_{2g}$		$(e^4t_2^4)\,^3T_1$	
d^9	$(t_2^6e^3)\,^2E_g$		$(e^4t_2^5)\,^2T_2$	

基项轨道矩的值直接决定了络离子的轨道磁矩，表中划框的基项预期有不为零的轨道磁矩。所以，根据表 7.4，通过对磁矩的测量可判定是群 O 还是 T_d 对称性等。

2. 塞曼分裂

外磁场$\vec{H}$引入的附加能量(5.115)可重写为

$$H_M=\beta\vec{H}\cdot\sum_{i=1}^{N}(\vec{l}_i+2\vec{s}_i)=\beta H_Z\sum_{i=1}^{N}(l_{iZ}+2s_{iZ})$$

现讨论八面体场中$d^1(Ti^{3+})$和$d^8(Ni^{2+})$两个例子。

如式(7.24)所述，在V_c和H_{sl}作用下，d^1的基项$^2T_2$分裂为$u'=\Gamma_8$和$e''=\Gamma_7$两个能级。H_M在式(7.25)的基项波函$|u'a'\rangle=(-i)|2\ \bar{1}\rangle\alpha$中的对角元：

$$\langle 2\ \bar{1}^+|(\hat{l}_Z+2\hat{S}_Z)|2\ \bar{1}^+\rangle\beta H_Z=\hbar(-1+2\times\frac{1}{2})\beta H_z=0 \qquad (7.50)$$

可证H_M在u的其它三个态中的对角元也都为零，即轨道矩的贡献和自旋矩的贡献抵消。故一级近似下能级u的四重简并不分裂，Lande 因子$g=0$。H_M在e''的两个态中对角元分别为$\pm\hbar\beta H_z$，即有$2\hbar\beta H_z$的分裂。进一步，因$\langle e''u''|H_M|u'a'\rangle=\langle e''v''|H_M|u'b'\rangle=-\sqrt{2}\hbar\beta H_z$。所以即使不计式(7.27)的非对角元(即不计$^2e$项通过$H_{sl}$的混入)，仅计及基项$^2t_2$的$e''$和$u$通过$H_M$的混合时，也有精细分裂，为计及这种分裂，可将能量$(V_c+H_{sl}+H_M)$在基项$^2t_2$中的矩阵对角化，结果能级有$\pm4\hbar^2\beta^2H_z^2/3\xi_{nd}$的二级修正。整个塞曼分裂图如图 7.3 右端所示。e″和u′的(a′,b′)两分量分别

八面体中d^8的基项$^3A_{2g}=T_{1g}\times A_{2g}=\Gamma_5$，因$S=1$的自旋态属$T_{1g}$表示。其第一激发项$(t_2^5e^3)^3T_{2g}=T_{1g}\times T_{2g}$中也含有$\Gamma_5$项，见图 7.8 的左端所示。$H_{sl}$可混合这两个$\Gamma_5$项，使基项态函之一近似为

$$|\Gamma_5\xi\rangle=|^3A_{2g}\Gamma_5\xi\rangle-(2\sqrt{2}\lambda/10D_q)|^3T_{2g}\Gamma_5\xi\rangle \qquad (7.51)$$

这里$\lambda=-\xi_{3d}/2$。H_M在Γ_5的三个这种态(ξ,η,ζ)间的对角矩阵元可算出分别为

$$(2-8\lambda/10D_q)\beta H_z \quad ,0 \quad , \quad -(2-8\lambda/10D_q)\beta H_z$$

所以 Lande 因子 $\qquad g=2-8\lambda/10D_q$

其中含 λ 的项是由于 H_{sl} 把 $^3T_{2g}$ 项混入基项 $^3A_{2g}$ 所导致的修正。若不计它，基项 $^3A_{2g}$ 的轨道矩为零，故 $g=2$。

二、低对称晶场中的顺磁分裂谱

可证[12] 矩阵元(7.49)当 $(\eta' S' L')=(\eta\ S\ L)$ 时可化成 $\lambda\vec{S}\cdot\vec{L}$ 的矩阵元。λ 和 ξ_{nl} 有关，关系因 $(\eta S L)$ 不同而不同。

对于弱晶场中的自由离子基项 $(d^N\eta^{2S+1}L)$，按 Hund 规则：$2S=\min(N,4l+2-N)$。为求 $\lambda(\eta SL)$，在此基项中取 $M_S=S$ 和 $M_L=L$ 的态，对比(5.107)式 H_{sl} 和 $\lambda\hat{S}\cdot\hat{L}$ 的平均值，得：

当 $N<2l+1$ 时，此态为各 $m_{si}=1/2$ 的本征态，从而 $\overline{H}_{sl}=\Sigma_i\xi_{nl}m_{si}m_{li}=\xi_{nl}L/2=\lambda SL$，故 $\lambda=\xi_{nl}/(2S)$；

当 $N>2l+1$ 时，考虑其空穴相互平行，ξ_{nl} 和电子的符号相反，故 $\lambda=-\xi_{nl}/(2S)$；

当 $N=2l+1$ 时，基项 $L=0$，故 $\overline{H}_{sl}=0$。

我们讨论晶场中基项的塞曼分裂，用只涉自由离子基项 $d^N\eta^{2S+1}L$ 内各晶场态函的微扰论已够，故可令 $H_{sl}=\lambda\vec{S}\cdot\vec{L}$，并将

$$\hat{H}_p=\hat{H}_{sl}+\hat{H}_M=\lambda\hat{S}\cdot\hat{L}+\beta\vec{H}\cdot(\hat{L}+2\hat{S}) \tag{7.52}$$

作为微扰能处理。

1. 零级近似——轨道矩淬灭

低对称晶场中一般其中轨道矩完全淬灭。从而 $\hat{H}_p$ 的平均值

$$E_p^{(0)}=<\psi_0|\hat{H}_p|\psi_0>=2\beta\vec{H}\cdot\vec{S} \tag{7.53}$$

Lande 因子 $\quad g=2$

例如，三角场中 d^1 的基项是立方场基项 $^2t_2$ 分裂出的 $^2a_1$，其零

级轨道波函是式(7.20)中的$|t_2x_0>$。而轨道矩$\hat{l}$在三角场中属于$a_2\oplus e$表示,因为$a_1\times a_1=a_1\neq a_2$或$e$,故它们在轨道态$a_1$中的平均值为零。从而,这时 Lande 因子$g_{\parallel}=g_{\perp}=2$,纯由自旋矩贡献。

2. 一级近似——g因子各向异性

求式(7.52)的$\hat{H}_p$对基项能量的微扰修正,并暂保持自旋$\hat{S}$为算符(即波函只取轨道态):

$$\hat{E}_p=<\psi_0|\hat{H}_p|\psi_0>-\sum_{n\neq 0}|<\psi_0|\hat{H}_p|\psi_n>|^2/(E_n-E_0) \tag{7.54}$$

式中$|\psi_n>$为属于同一$d^N\eta^{2S+1}L$的不同于$|\psi_0>$的晶场态$|d^N\eta^{2S+1}L\Gamma r>$。因为这些$\Gamma r$态互相正交,故而$<\psi_0|2\hat{S}|\psi_n>$将为0而可以略去这种项,再代入式(7.53)到式(7.54)中,则有

$$\begin{aligned}E_p&=2\beta\vec{H}\cdot\hat{S}-\sum_{n\neq 0}|<\psi_0|(\lambda\hat{S}\cdot\hat{L}+\beta\vec{H}\cdot\hat{L})|\psi_n>|^2/(E_n-E_0)\\&=\sum_{ij}[2\beta(\delta_{ij}-\lambda\Lambda_{ij})\hat{S}_iH_j-\lambda^2\Lambda_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j-\beta^2\Lambda_{ij}H_iH_j]\end{aligned} \tag{7.55}$$

其中

$$\Lambda_{ij}=\sum_{n\neq 0}<\psi_0|\hat{L}_i|\psi_n><\psi_n|\hat{L}_j|\psi_0>/(E_n-E_0) \tag{7.56}$$

为二阶笛卡尔张量($i,j=x,y,z$)。因$\hat{S}_i$是厄米算符,所以计及自旋波函后,可用它在基项中的本征值代替它。

取式(7.55)的一级近似,有

$$\hat{E}_p^{(1)}=\sum_{ij}2\beta(\delta_{ij}-\lambda\Lambda_{ij})\hat{S}_iH_j \tag{7.57}$$

这表明基项在外磁场中的能量分裂将由其自旋本征值决定(轨道矩算符贡献出Λ_{ij}),相应的 Lande 因子

$$g_{ij}=2(\delta_{ij}-\lambda\Lambda_{ij}) \tag{7.58}$$

是各向异性的。

例 1)三角晶场中，d^1基项的 g 因子[16]。

如式(7.46)和图 7.6 所示，立方晶场 d^1 基项$^2t_2$ 在三角场中分裂出基项$^2(t_2a_1)$的轨道态是 $|t_2x_0>$，激发项$^2(t_2e)$的态是 $|t_2x_\pm>$。

计及 H_{sl} 在立方场 d^1 基项$^2t_2$ 的自旋轨道 $|t_2x_0>\beta$ 和 $|t_2x_->\alpha$ 间的如下矩阵元

$$\beta<t_2x_0|\hat{H}_{sl}|t_2x_->\alpha=-\lambda/\sqrt{2}\ =-\xi_d/\sqrt{2}$$

三角场 d^1 基项 $^2a_1=e'=\Gamma_4$ 的波函中混有图 7.6 右端所示的 $\Gamma_4\subset{}^2e=(\Gamma_4\oplus\Gamma_5\oplus\Gamma_6)$的波函。从而，从平行或垂直于三重轴 Z 的外磁场所导致的基项$^2a_1=\Gamma_4$ 的分裂可证:

$$g_\parallel=-1+[3(\Delta'+\frac{\xi_d}{2})/\sqrt{(\Delta'+\frac{\xi_d}{2})^2+2\xi_d^2}]$$

$$g_\perp=1+[(\Delta'-\frac{3\xi_d}{2})/\sqrt{(\Delta'+\frac{\xi_d}{2})^2+2\xi_d^2}]$$

这相当于式(7.58)的结果。

当 $\xi_d>>\Delta'$时 $g_\parallel=g_\perp=0$，即式(7.50)所述情况；当 $\Delta'>>\xi_d$ 时 $g_\parallel=g_\perp=2$，即式(7.53)所述情况。

例 2)四角晶场 D_4 中 d^9 (Cu^{2+})基项的 g 因子

A 伸长八面体，基项$^2b_1$ 的轨函为式(7.12)中场函 $|ev>=d_{x^2-y^2}$，如图 7.7 所示。

若磁场 H 沿 Z 向(即 $j=Z$)，因 $\hat{L}_Zd_{x^2-y^2}=2id_{xy}$，故式(7.56)中 $|\psi_n>=d_{xy}$，$\Lambda_{zz}=4/\Delta_1$ 且 $\Lambda_{yz}=\Lambda_{xz}=0$。由式(7.58)有 $g_\parallel=2(1-4\lambda/\Delta_1)$ 其中 $\Delta_1=E(d_{xy})-E(d_{x^2-y^2})$。

若磁场 H 沿 X 向(即 $j=X$)，因 $\hat{L}_xd_{x^2-y^2}=-id_{yz}$，故 $|\psi_n>=d_{yz}$，$\Lambda_{xx}=1/\Delta_2$ 且 $\Lambda_{zx}=\Lambda_{yx}=0$。故有

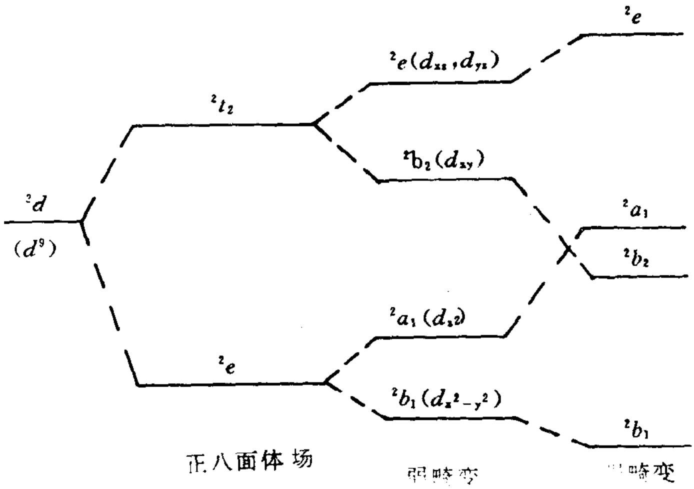


图 7.7　四角畸变晶场中d^9 (Cu^{2+})的能级分裂

$g_{\perp}=2(1-\lambda/\Delta_2)$其中$\Delta_2=E(d_{yz})-E(d_{x^2-y^2})$。

B.压缩八面体，基项$^2a_1$的轨函为d_{z^2}。

若磁场沿 Z 向，则因 $\hat{L}_z d_{z^2}=0$，故 $\Lambda_{zz}=\Lambda_{xz}=\Lambda_{yz}=0$。从而

$$g_{\parallel}=2$$

若磁场沿 X 向，则因 $\hat{L}_x d_{z^2}=-i\sqrt{3}\ d_{yz}$，故 $|\psi_n>=d_{yz}$，$\Lambda_{xx}=3/\Delta_3$ 且 $\Lambda_{yx}=\Lambda_{zx}=0$。从而

$g_{\perp}=2(1-3\lambda/\Delta_3)$ 其中 $\Delta_3=E(d_{yz})-E(d_{z^2})$

上述结果表明，g因子是各向异性的且和络离子结构密切相关。

3. 二级近似——零场分裂和自旋哈密顿

(1) 零场分裂　式(7.55)当外磁场$H=0$时为

$$\hat{E}_p(0)=-\sum_{ij}\lambda^2\Lambda_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j \tag{7.59}$$

A. 对轴对称场，以基项各态共同的本征值 $S(S+1)$ 代替$\hat{S}^2$，上

式可重写为

$$\hat{E}_p(0) = -\lambda^2[\Lambda_{\perp}S(S+1) - (\Lambda_{\perp} - \Lambda_{\parallel})\hat{S}_z^2]$$

$$= D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] - \lambda^2(2\Lambda_{\perp} + \Lambda_{\parallel})S(S+1)/3 \quad (7.60)$$

其中
$$D = \lambda^2(\Lambda_{\perp} - \Lambda_{\parallel}) \quad (7.61)$$

在立方对称时为零。式(7.60)的第一项

$$\hat{E}'(0) = D\hat{S}_z^2 \quad (7.62)$$

的值随 $\hat{S}_z$ 本征值而变，造成所谓零场分裂。其余各项不导致这种分裂。

例如，$[Ni(H_2O)_6]SiF_6$ 中 $Ni^{2+}(3d^8)$ 处在三角对称的 D_{3d} 晶场中，其基项属八面体的 $^3A_{2g}$。在 D_{3d} 场中轨道 A_{2g} 不分裂，但自旋 $S=1$ 的三重态分解为 $(A_{2g}+E_g)$，对应 $S_z=0$ 和 ±1 的三个态。在式(7.53)的零级近似下，$H=0$ 时不分裂。但按二级近似的式(7.62)，要分裂为两个能级：

$$\delta = E'(S_z=0) - E'(S_z=\pm1) = -D$$

这里 $S_z=0$ 的能级是 D_{3d} 场中的自旋轨道 $A_{2g}\times A_{2g}=A_{1g}$ 能级，$S_z=\pm1$ 的是 $E_g\times A_{2g}=E_g$ 能级。

可以给此例中的零场分裂以一个直观的解释。如式(7.51)和图 7.8 所示，H_{sl} 使 d^8 的立方基项 $^3A_{2g}\Gamma_5$ 中混有 $^3T_{2g}\Gamma_5$ 的波函，或三角基项的自旋轨道 (A_{1g}, E_g) 混有 $^3T_{2g}$ 的部分自旋轨道 $(A_{1g}, E_g) \subset (A_{2g}\oplus E_g)\times(A_{1g}\oplus E_g)$——这里立方场谱项 $^3T_{2g}$ 分裂成三角场谱项 $^3A_{1g}\oplus {}^3E_g$，而 $S=1$ 的三个自旋态为群 D_{3d} 的 $(A_{2g}\oplus E_g)$ 表示基(其间矩记为 K)。所以三角基项的自旋轨道 A_{1g} 和 E_g 间接感受到这个分裂 K 而产生零场分裂 δ。具体计算给出

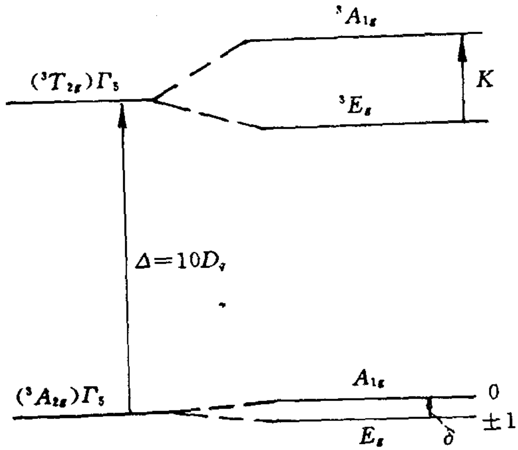


图 7.8 D_{3d}晶场中 $Ni^{2+}(3d^8)$基项的零场分裂

$$\delta = 8K\lambda^2/\Delta^2 = -D$$

这里 $\Delta = 10D_q$,$K > 0$。

B.对低于轴对称的场,由式(7.59)可导出如下的零场分裂能

$$\hat{E}'(0) = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

因为 $\Lambda_{xx}\hat{S}_y^2 + \Lambda_{yy}\hat{S}_y^2 = \frac{\Lambda_{xx} - \Lambda_{yy}}{2}(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \frac{\Lambda_{xx} + \Lambda_{yy}}{2}(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2)$

这里 $(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2) = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2$ 可分别归拼到含 $S(S+1)$的项和 $D\hat{S}_z^2$ 项中,而 $(\hat{S}_x - \hat{S}_y^2)$则导致新的分裂,且上式中的

$$E = (\Lambda_{xx} - \Lambda_{yy})/2$$

例如,$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 中 Ni^{2+} 的格位对称比三角或

四角轴对称还低，故其基项在零场中分裂为 3 个能级。

对于含奇数电子的离子，零场分裂不会解除 Kramers 简并。例如 $CsCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 中 $Cr^{3+}(3d^3)$ 的基项 $^4A_{2g}U$ 零场分裂为两个仍保持 Kramers 二重简并的能级。

(2)顺磁分裂波谱中的自旋哈密顿

当外磁场 $H \neq 0$ 时，式(7.55)可写为波谱学中的自旋哈密顿 $\hat{H}_s$，它给出了一个包容各可测量 g，D 和 E 的简单理论框架。测量了这些量后，可获得有关电子组态，轨道，能态及化学键的信息。

A.对于轴对称晶场，略去式(7.55)中含 H^2 的项及常数项有

$$\hat{H}_S = g_{\parallel}\beta H_z\hat{S}_z + g_{\perp}\beta(H_x\hat{S}_x + H_y\hat{S}_y) + D\hat{S}_z^2$$

例如对前述 $[Ni(H_2O)_6]SiF_6$ 施加平行于 Z 轴的磁场 H，则

$$\hat{H}_s = g_{\parallel}\beta H\hat{S}_z + D\hat{S}_z^2$$

其基项 $^3A_{2g}$ 按 $S_Z=1,0,-1$ 分裂为 3 个能级，其间可有两个跃迁：

$$0 \rightarrow 1: \; h\nu_1 = g_{\parallel}\beta H + D$$

$$-1 \rightarrow 0: \; h\nu_2 = g_{\parallel}\beta H - D$$

B.对于低于轴对称的晶场

$$\hat{H}_s = \beta(g_xH_x\hat{S}_x + g_yH_y\hat{S}_y + g_zH_z\hat{S}_z) + D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

例如对前述 $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 的基项，立方晶场分裂出的 $^3A_{2g}$，当磁场 H 平行于量子化轴 Z 时

$$\hat{H}_s = \beta g_zH\hat{S}_z + D\hat{S}_z^2 + \frac{1}{2}E(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) \quad (\text{其中 } \hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y)$$

使之分裂为 3 个能级，对应的 3 态已不是 $\hat{S}_z$ 的本征态（$E=0$ 时才是）；当磁场 H 平行于 X 轴时

$$\hat{H}_s = \beta g_x H \hat{S}_x + D\hat{S}_z^2 + \frac{1}{2} E (\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2)$$

使之也分裂为 3 个能级，对应的 3 态即使 $E=0$ 也不是 $\hat{S}_z$ 或 $\hat{S}_x$ 的本征态（仅当 $E=D=0$ 时这 3 态才是 $\hat{S}_x$ 的本征态）。

自旋哈密顿在顺磁微波波谱学中有重要的作用。但要全面地研究波谱，还需涉及核磁矩和其它精细作用，本书不讨论这些问题了。

第五节　电子声子耦合和 Jahn－Teller 效应

以前几节的讨论都是在络离子模型的核构形完全不变的假定下进行的。事实上，核可以运动，核构形可以变动，这种运动可用第二章第七节的正则振动或声子来描述。声子和电子运动会互相耦合，所以络离子是一个声子～电子运动系统。本节首先要引入计及这种耦合的描述络离子运动的哈密顿。显然这种耦合有多方面重要的效应。本节讨论其中一种，即有关核构形的 Jahn－Teller 效应。第七节讨论 $l-l$ 跃迁光谱强度时还会涉及这种耦合。

一、声子－电子耦合系统的哈密顿

（1）在绝热近似下，可将络离子的中心离子实（除 l^N 电子系以外的满壳层离子实）及所有配位离子合称为“核满系统”，简称为“核”。其几何配置称为核构形（nuclear configuration），简记为 $\vec{R}$，平衡核构形记为 $\vec{R}_0$。此“核”系统能量 H_n 为动能 T_n 和互作用位能 V_n 之和（满足 $dV_n(\vec{R}_0)/d\vec{R}=0$）：

$$H_n(\vec{R}) = T_n + V_n(\vec{R}) \tag{7.63}$$

价电子系 l^N 的位置简记为 $\vec{x}$，在平衡核构形下此系统能量

$$H_e(\vec{x}, \vec{R}_0) = N\varepsilon_0 + V_C(\vec{x}, \vec{R}_0) + H_Q(\vec{x}) \tag{7.64}$$

其中 $V_C(\vec{x}, \vec{R}_0)$即以前所讨论的晶场能(7.3)，$H_Q(\vec{x})$即式(7.1)中的 H_Q，$N\varepsilon_0$ 为 H_0 的本征值。

核构形对 $\vec{R}_0$ 的偏移简记为 $\vec{q}$。在晶场模型中，它所引入的价电子系和“核”的相互作用记为

$$H_i(\vec{x}, \vec{q}) = V_C(\vec{x}, \vec{R}) - V_C(\vec{x}, \vec{R}_0) = V_C'(\vec{x}, \vec{q}) \tag{7.65}$$

这是因为 $\vec{q} = \vec{R} - \vec{R}_0$，

于是，整个耦合系统总哈密顿

$$H = H_n(\vec{R}) + H_e(\vec{x}, \vec{R}_0) + H_i(\vec{x}, \vec{q}) \tag{7.66}$$

平衡构形(指耦合后的平衡构形)主要由

$$V(\vec{R}) = V_n(\vec{R}) + N\varepsilon_0 + \langle\psi|V_c(\vec{x}, \vec{R})|\psi\rangle \tag{7.67}$$

决定，这里 $\psi = \psi(\vec{x}, \vec{R})$是 l^N 电子系的定态波函。

(2)对于一个确定的 $\vec{R}_0$，为描述“核”系统的位移运动可以如式(2.118)和(2.120)那样引入正则振模 $\vec{u}_\mu$、正则坐标 Q_μ 和总位移矢量 $\vec{q} = \sum_\mu Q_\mu \vec{u}_\mu$[见式(2.123)]。于是，在简谐近似之下，可把 H_n 写成式(2.126)的形式，其中位能 $V_n(\vec{R})$即由式(2.122)表示。“核”系统运动的量子力学描述要用如下波函数

$$\Phi(\vec{q}) = \prod_\mu \varphi_{n_\mu}(Q_\mu) \tag{7.68}$$

其中 $\varphi_{n_\mu}(Q_\mu)$是正则坐标为 Q_μ、声子数为 n_μ 的振动波函数。

例如,正八面体络离子共 7 个离子、21 个位移自由度。用第二章第七节的方法可得它们按群 O_h 的不可约表示作如下分类:

$$\begin{aligned}&\text{质心平移: } T_{1u}\\&\text{络离子转动: } T_{1g}\\&\text{振动: } A_{1g}\ ,E_g\ ,T_{1u}\ ,T_{1u}\ ,T_{2g}\ ,T_{2u}\end{aligned}\tag{7.69}$$

图 7.9 形象地表示出类似于图 2.4 的、正八面体的 A_{1g}、E_g 和 T_{2g} 型振模 $\vec{u}_\mu$。其中,例如 E_g 型振模的正则坐标

$$\begin{aligned}Q_{Eu}&=\frac{1}{2}\sum_i(2z_i\Delta z_i-x_i\Delta x_i-y_i\Delta y_i)\\Q_{Ev}&=-\frac{\sqrt{3}}{2}\sum_i(x_i\Delta x_i-y_i\Delta y_i)\end{aligned}\tag{7.70}$$

式中 x_i 为第 i 个离子平衡位置的直角坐标,Δx_i 为相应的对平衡位置的位移坐标[▲]。其余类同。将 Δx_1 换为位移基矢 $\vec{i}_1,\cdots$ 很易由式(7.70)得到图中的 $\vec{u}_{Eu}$ 和 $\vec{u}_{Ev}$,如第二章第七节－3 中所述。

(3) 相互作用能 $H_i(\vec{x},\vec{q})=V_C'(\vec{x},\vec{q})$ 可以据式(7.65)由 $V_C(\vec{x},\vec{R}_0)$的函数形式导出,然后再化为正则坐标乘幂的线性和。例如在直角坐标系(原点在中心离子核上)中写出 $V_C(\vec{x},\vec{R}_0)$再将 $\vec{R}_0$ 对应的各x_i,y_i等换成$(x_i+\Delta x_i)$、$(y_i+\Delta y_i)$等,则得到 $V_C(\vec{x},\vec{R})$。于是,由式(7.65)得到的 $V_C'(\vec{x},\vec{q})$ 就含有 $x_i\Delta x_i$ 之类的项。再利用式(7.70)的逆变换式[有如式(2.120)的逆变换式(2.121)],就可把 H_i 表示为正则坐标 Q_μ 和电子坐标 $\vec{x}$ 的函数。在通常的形式讨论中,常将 H_i 按 Q_μ 幂次展开:

$$H_i(\vec{x},\vec{q})=\sum_\mu p_\mu Q_\mu+\sum_{\mu\nu}w_{\mu\nu}Q_\mu Q_\nu+\cdots\tag{7.71}$$

▲设 $\sqrt{m_i}=\sqrt{m_j}=\cdots=1$

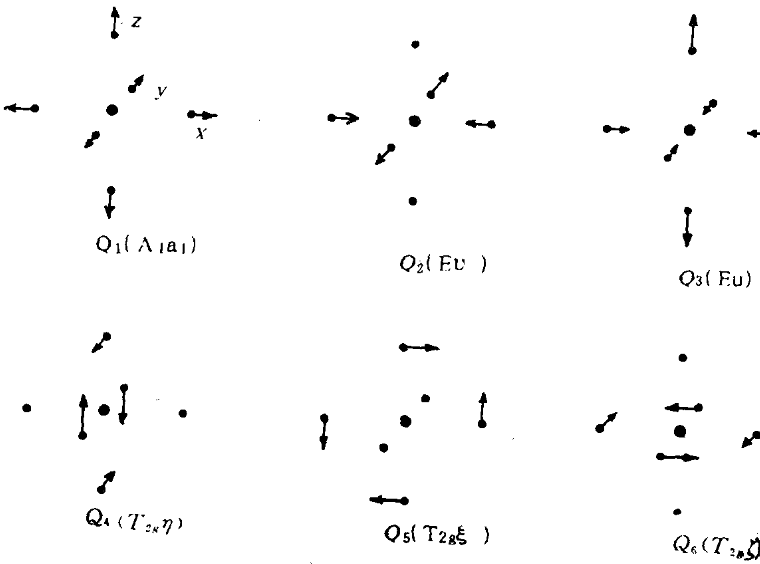


图 7.9　正八面体络离子的偶宇称振模

其中 p_μ 和 $w_{\mu\nu}$ 都是电子坐标的函数。因为对于络离子对称点群 G 的操作同时作用于电子坐标和配位离子坐标的变换，H_i 是不变的(即为群 G 的全对称表示 Γ_1 的基)，所以 p_μ 和 Q_μ 的变换性相同[属群 G 的同一种不可约表示基，参考式(2.171)并注意 Q_μ、p_μ 等为实量]，$W_{\mu\nu}$ 和 $Q_\mu\ Q_\nu$ 的变换性也相同。

H_i 的存在使得一个直乘波函数

$$\Phi_\alpha(\vec{q})\psi_j(\vec{x},\vec{R}_0) \tag{7.72}$$

已不能很好的描述这个耦合系统的状态，但可借助本征函数系 $\Phi_\alpha\psi_j$，用它们的各种近似线性组合来描述耦合系统的状态和由 H_i 引起的各种效应。

二、核构形的 Jahn－Teller 畸变

1. 正八面体 Cu^{2+} 络离子基项的 J－T 分裂

首先以 Cu^{2+} ($3d^9$)的正八面体络离子的基电子项 ^2e_g为例讨论它和 E_g 型振模耦合后产生的效应。现以 e_g 的两个轨函 $|eu>$ 和 $|\varepsilon v>$[式(7.12)]为表象的基来写式(7.66)中和 Q_E 有关的位能 $V(\vec{x},\vec{q})=V_n(\vec{R})+H_i(\vec{x},\vec{q})$ 的能量矩阵。为数学处理的方便,引入抽象的二维位形极坐标 ρ 和 θ 来替换两重简并振模 E 的两个正则坐标 Q_{Eu} 和 Q_{Ev},即将式(7.70)作如下的变数变换

$$Q_{Eu}=\rho\cos\theta \qquad Q_{Ev}=\rho\sin\theta \tag{7.73}$$

暂取 H_i 中含 Q_E 的线性项,并将 $V_n(\vec{R}_0)$ 取为 $V_n(\vec{R})$ 的零点,则:

$$\begin{aligned} V(\vec{x},\vec{q}) &= V_n(\vec{R})+H_i(\vec{x},\vec{q}) \\ &= \frac{1}{2}\omega^2(Q_{Eu}^2+Q_{Ev}^2)+p_uQ_{Eu}+p_vQ_{Ev} \\ &= \frac{1}{2}\omega^2\rho^2+\rho(p_u\cos\theta+p_v sin\theta) \end{aligned} \tag{7.74}$$

利用 $E\times E\supset E$ 的广义 C－G 系数易证 p_u 和 p_v 在此表象中只有如下不为零的矩阵元(记作 A):

$$\begin{aligned} A &= -<eu|p_u|eu> = <ev|p_u|ev> \\ &= <ev|p_v|eu> = <eu|p_v|ev> \end{aligned} \tag{7.75}$$

从而矩阵

$$[V(\vec{x},\vec{q})]=\begin{bmatrix} \frac{1}{2}\omega^2\rho^2-\rho A\cos\theta & \rho A\sin\theta \\ \rho A\sin\theta & \frac{1}{2}\omega^2\rho^2+\rho A\cos\theta \end{bmatrix} \tag{7.76}$$

其本征值为 $$E=\frac{1}{2}\omega^2\rho^2\pm\rho A \tag{7.77}$$

式中正负号分别对应的态函为

$$\begin{aligned}|\varepsilon+\rangle&=\sin\theta/2|\varepsilon u\rangle+\cos\theta/2|\varepsilon v\rangle\\|\varepsilon-\rangle&=\cos\theta/2|\varepsilon u\rangle-\sin\theta/2|\varepsilon v\rangle\end{aligned} \tag{7.78}$$

注意上式的线性组合系数和 θ 亦即正则坐标 Q_E 有关—Q_E 取不同值时，电子态也随之改变，显示电子运动和声子的耦合。将式(7.77)对 ρ 求微商得到能量极小值 E_m 和对应的 ρ_0 如下

$$\rho_0=\mp A/\omega^2 \tag{7.79}$$

$$E_m=-A^2/2\omega^2 \tag{7.80}$$

因 A 不为零，故 ρ_0 不为零。上式表明：$\rho=(Q_{Eu}^2+Q_{Ev}^2)^{1/2}$ 取 ρ_0 值时耦合系统的能量会降低。亦即，耦合能 H_i 导致新平衡构形的出现。由于 E_g 模不是全对称模 A_{1g}，故由图 7.9 可见，对应 $Q_E\neq0$ 的 ρ_0 新平衡构形对称性降低，同时在此新构形 ρ_0 下原简并的 $|\varepsilon u\rangle$ 和 $|\varepsilon v\rangle$ 能级分裂。根据式(7.77)并参考式(7.79)，得到此分裂的能隙为 $E_+-E_-=2\rho_0 A=\mp2A^2/\omega^2$ ($\rho_0=A/\omega^2$ 时 $E_+>E_-$)，如图 7.10 所示。

在这个特例中，只计及 H_i 中 Q_E 的线性项时所得能量极小对式(7.73)中的 θ 是简并的，因而不能确定新平衡构形对应的 θ 即 Q_{Eu}/Q_{Ev} 的值。若再计入式(7.71)中的二级项(特别是 $Q_{Eu}Q_{Ev}$ 项)，把它的矩阵元加到式(7.76)中去，则解得的本征值含有正比于 $\rho^2\cos3\theta$ 的项。从而，能量极小对应 $\theta_0=0, 2\pi/3, 4\pi/3$。3 个 θ_0 值对应相同的能量极小值，分别相当于沿 Z，Y，X 轴伸长(并沿与之垂直的两方向压缩)的畸变平衡构形，例如，$\theta_0=0$ 相当于 $Q_{Eu}=\rho_0$ 和 $Q_{Ev}=0$，参见图 7.9 可知它对应沿 Z 轴伸长的畸变。顺便指出，

若放弃简谐近似，引入正比于 $\rho^3\cos3\theta$ 的非谐能量项，则当它比上述非线性耦合中正比于 $\rho^2\cos3\theta$ 的项占优势时，能量极小要求 $\theta_0=\pi/3, 3\pi/3, 5\pi/3$。这对应沿一个方向压缩(而沿与之垂直的两方向伸长)的畸变。畸变后对称群都降为 D_{4h}。

在例如正四面体的基电子项为 ${}^{2S+1}T_2$ 或 ${}^{2S+1}T_1$ 时，它和 E_g 振模耦合时，H_i 中含 Q_E 的一次项的 3×3 矩阵是对角的，但 3 个对角元不同，故它直接解除了简并且完全确定能量最低的新平衡构形的 ρ_0 和 θ_0。畸变也是沿群 T_d 的轴 S_4 伸长或压缩，对称群降为 D_{2d}。

现在比较容易理解下述定理了。

2. Jahn－Teller 定理

除线性分子外，一个具有 Kramers 简并以外的简并度的分子系统必是不稳定的，构形将畸变以降低对称度和能量。

由上述讨论可见，这个定理的关键在形如式(7.75)的矩阵元 $A=\langle\Gamma r_f|P_{\Gamma'r'}|\Gamma r_i\rangle$ 不为零，其中 Γ 是对应 n (>1)度简并电子能级的分子对称群的表示(不可约表示；或 b 类不可约表示 Γ_b 和 Γ_b^* 之直和)，$P_{\Gamma'r'}$ 是 H_i 展式(7.71)中分子正则振动坐标 $Q_{\Gamma'r'}$ 的系数，是变换性也为 $\Gamma'r'$ 的电子位置的函数。由于式(7.75)包含 $r_i=r_f$ 的矩阵元，故 $|\Gamma r_i\rangle$ 和 $\langle\Gamma r_f|$ 的乘积构成式(2.169)所述的交换对称直乘表示 $[\Gamma^2]_s$ 的基，其维度为 $[n(n+1)/2]\geqslant3$。由式(2.171)可见它包括 Γ_1 的次数不多于 1 (a 类)或 2 (b 类：$\Gamma=\Gamma_b\oplus\Gamma_b^*$)，故 $[\Gamma^2]_s$ 必包含不等于 Γ_1 的表示 Γ_c。若该分子存在 $\Gamma'=\Gamma_c\neq\Gamma_1$ 的振模，则上述 A 不为零，定理成立。Jahn 和 Teller 逐一检验了 34 种可能的分子点群，发现当存在简并电子项 Γ 时总存在一个能解除简并同时降低核构形对称度的 Γ_c 型振模，唯一的例外是线性分子(这时仅式(7.71)中二次项才能解除简并)。

Griffith[12] 对于晶体静态环境中的络离子体系指出：格位环境中总存在一组 h (格位对称群 G 的阶)个“一般位置”上的原子，除恒等操作外，群 G 的其余操作都使这组原子互换。于是，存在这

样一种总 位移态，于其中这 h 个原子沿各自和中心离子连线位移。以这些位移为基矢给出的群 G 的可约表示 D 的特征标为:

$$\chi_D(g)=0 \qquad (g\neq E); \qquad \chi_D(E)=h$$

根据式(2.58)， $D=\sum_{\lambda}^{\oplus} n_\lambda \Gamma_\lambda$

其中 n_λ 是不可约表示 Γ_λ 的维度。这说明，晶体中离子的环境总能提供破坏由群 G 所描述的格位对称性的 Γ_c 型振模，上述畸变机构总是存在的。

因为这种耦合作用不是外磁场作用，故不能解除 Kramers 简并；自旋简并也可以通过 J－T 效应而解除，但弱得多。因为电子自旋不象轨道运动那样和核的运动有直接的较强耦合。

3. 静态和动力学效应

根据 $\Gamma_c\subset[\Gamma^2]_s$ 和表 7.7 可看出：电子简并能级属群 O_h 的 $\Gamma=E_g$ 时，仅 $\Gamma_c=E_g$ 型振模能与之耦合以解除简并；而 $\Gamma=T_{1g}$ 或 T_{2g} 时，$\Gamma_C=E_g$ 或 T_{2g} 振模都能解除简并。但Jahn–Teller定理不能预测畸变和简并分裂量的大小及符号,这要据耦合力强度作具体分析。如，由表7.4可见:八面体中Mn^{3+}或Cr^{2+} $(3d^4)$高自旋基项 $(t_{2g}^3e_g^1)\,^5E_g$，以及 Ni^{3+} 或 Co^{2+} $(3d^7)$ 的低自旋基项 $(t_{2g}^6e_g^1)\,^2E_g$，轨道态性质由 e_g^1 决定，它们都确有和 Cu^{2+} $(3d^9)$类似的很大畸变且多为伸长八面体；正八面体中其余高自旋简并的 d^N 基项是由 t_{2g} 电子决定的 $^{2S+1}T_{1g}$ 或 $^{2S+1}T_{2g}$。这些基项也能通过声子—电子耦合而分裂并产生相应的核构形畸变，但效应比 $^{2S+1}E_g$ 基项弱得多。从晶场模型看，八面体的 t_{2g} 轨道不朝着配位离子(从第十节的分子轨道观点看，它是非键轨道)，而 e_g 轨道则指向配位离子(是成键轨道)，因而后者的核振动—电子运动耦合强得多。

图 7.10 给出了八面体水合 Cu^{2+} 离子的基项 ^2E_g 和第一激发项 $^2T_{2g}$ 的 J－T 分裂图。分裂以后这两项的能隙比原八面体能隙

$\Delta = 6300cm^{-1}$约大一倍。由此图可见，激发态也是可以有J－T分裂的。

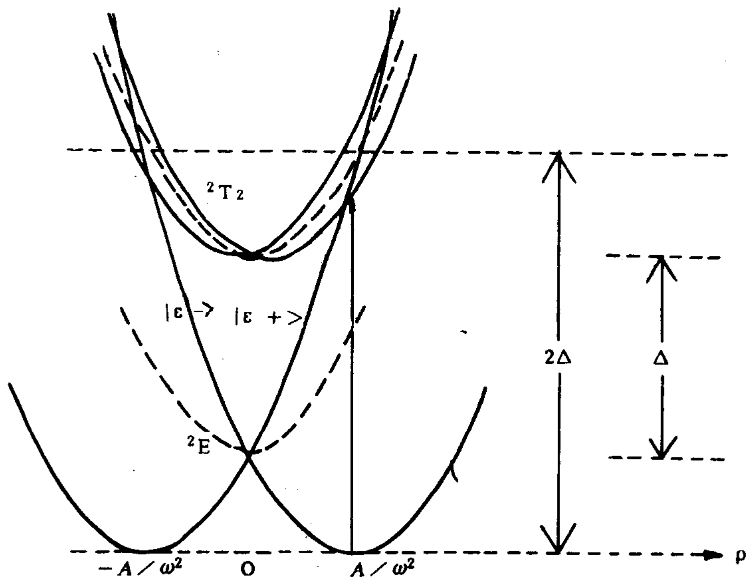


图 7.10 水合Cu^{2+}离子 J－T 畸变示意图

J－T 效应导致的畸变构形所对应的位能谷如果很浅(极低温度下若比零点振动能 $h\omega/2$ 小，或温度 T 时比平均热运动能量 kT 小)，则络离子并不足以发生畸变，而是在各深度相近的能谷间振荡，按时间平均可观测到较高的宏观对称，这称为动力学效应。

若这些等价的位能足够深，则虽然晶体中的一个确定络离子只取某一构形，但不同络离子的构形可能取得不同，整体有一统计分布。从堆积角度考虑，这种分布可能是渐变的。但要注意晶体中络离子构形的畸变也可能主要是由离子堆积效应而非 J－T 效应所致。

4. Jahn－Teller 效应的某些实验例证

(1)结晶学：在化合物系列 MF_2($M=Cr^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) 和 MF_3 ($M=Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}$) 中只发现 CuF_2, CrF_2, MnF_3 是有畸变的，对应 $(3d^9)\,^2E_g$ 或 $(3d^4)$ 高自旋 $(t_2^3\,e^1)\,^5E_g$ 基项的 J－T 效应。$NaNiO_2$ 是伸长八面体，Ni^{3+} 的顺磁性显示是低自旋 $(t_2^6\,e^1)\,^2E_g$。符合 J－T 定理和表 7.4 的预测。

(2)磁共振：$[Cu(H_2O)_6]SiF_6$ 中 Cu^{2+} 的基项 $(3d^9)\,^2E_g$ 在前述 3 个能量极值 θ_0 之间的位垒估计为 $200cm^{-1}$。低温下它是伸长八面体，测得 $g_x=g_y=g_\perp=2.11$ 和 $g_z=g_\parallel=2.46$；室温下测得 g 是各向同性的。这分别表现出静态和动力学 J－T 效应。

(3)光谱：结晶学的证据主要是关于基态的。光谱学(例如某些吸收光谱)可能显示激发态的 J－T 分裂。激发态的寿命比较短，不允许络离子生成稳定的新平衡构形，但还是能在谱中显示由于激发态 J－T 分裂而产生的分裂带、双结构或斜肩、宽带的不对称性等。例如，八面体络离子 $(Cren_3)^{3+}$ (配位离子 $en=NH_2CH_2CH_2NH_2$) 的 $^4A_{2g}\rightarrow\,^2E_g$ 吸收跃迁谱就比较清晰地显示出这种结构。因为其半宽度小，不象自旋允许跃迁那样是宽带(详见第7,8章)，比较容易分析。此外，红外光谱中振模间的选择定则也受到 J－T 效应影响而可能显示某些证据。

第六节　晶场中的稀土 f^N 离子的能级

稀土元素在周期表中开始于 4f 壳层的填充，即原子序数 Z＝58 的铈(Ce)原子。这时 4f 本征态能量[比起例如 Z＝57 的镧(La)原子来]突然下降，空间分布突然收缩到已填满的 5s 和 5p 轨道以内。3 价稀土离子 RE^{3+} 一般是失去了最外层的 5d 和 6s 电子，而已填满的 $5s^25p^6$ 闭壳层仍分布在未满的 4f 壳层轨道外面。由于 4f 电子之间互相屏蔽很差，以致随着原子序数(或 f 电子数 N)的增加，有效核电荷愈来愈大，4f 轨道愈来愈收缩，稀土

离子 RE^{3+} 的半径愈来愈小，称为"镧系收缩"现象。未满壳层的 N 个 f 电子和周围离子的作用被满层 $5s^25p^6$ 严实屏蔽，所以稀土 $4f$ 电子的晶场效应很弱。一个 3 价稀土离子的谱项 $^{2S+1}L_J$ 的晶场总分裂很少有超过 500cm^{-1} 的，且因 J 可以较大，这些分裂的晶场能级分布较密。

一、稀土离子的中间耦合表象和晶场能级分裂

与第五章讨论过的自由稀土离子 $RE^{3+}(4f^N)$ 相比，晶场中离子 RE^{3+} 的哈密顿只多了一项式(7.3)中的晶场能 V_C，它所含不为零的参量 B_q^k 的确定原则也如前。作为粗糙的近似，常可只在自由离子 RE^{3+} 的一个谱项 $^{2S+1}L_J$ 内计算晶场能级分裂。但需注意，对应自由离子 RE^{3+} 的这样一个实际的谱项，虽然 J 是确定的(好量子数)，但 S 和 L 原则上是有混合的，因为稀土的 H_{sl} 很大，它引起 $\Delta S=\pm1$，$\Delta L=\pm1$ 而 J 相同的态的混合，混合系数取决于具体的离子。如第五章第六节五所述，这种混合系数是在对角化自由离子 RE^{3+} 的能量矩阵以拟合其实验能级时得到的。这种拟合同时确定各能量参数 $F_i\,(i=2,4,6)$、ξ_{4f}，α，β，γ 等的具体数值和能级计算值，每个能级计算值对应的波函数是 $|(4f)^N[\eta SL]JM>$，它在 LS 耦合表象中表为表象基矢 $|(4f)^N\eta SLJM>$ 的线性迭加，迭加系数即为上述混合系数。所以，这组混合系数若写为列阵，则既是 LS 表象中属于能级 $E[(\eta SL]J)$[常简写为 $E(^{2S+1}L_J)$] 的波函数，又是属于该离子的"中间耦合表象"基矢，它不仅依赖于 $4f^N$ 的 N，且依赖于具体离子。例如 $Eu^{3+}(4f^6)$ 和 $Sm^{2+}(4f^6)$ 的这种基矢就不同。若无现成数据可查而又要用到谱项 $^{2S+1}L_J$ 的波函，就只有从能量矩阵对角化做起，其工作量是较大的。

所幸稀土离子晶场较弱，在不同基质形成的晶场环境中同一离子的能级和波函相差不很大，而且常常只需用到能级而非波函，因而可借鉴已有的若干资料。Dieke 的书[17] 给出了离子 RE^{3+} 在 $LaCl_3$ 六角晶体或 $RECl_3\cdot6H_2O$ 等含水晶体中能级的系统资料

以及 RE^{3+} 在 $LaCl_3$ 中的萤光谱资料。Carnall 等[18] 发表过水合 RE^{3+} 离子的能级资料(他们还同时给出强度计算中要用到的 $U^{(2)}, U^{(4)}, U^{(6)}$在中间耦合表象中的约化元,计算这种约化元用到了上述混合系数,详见下节)。

二、$4f^N$ 组态晶场能级的拟合

如果为获得详细的波函数或其它目的而要写 $4f^N$ 的能量矩阵,通常采用自由离子的 LS 耦合表象,并按本征值 J 分成小矩阵。每个小矩阵基矢 $|(4f)^N\eta SLJM>$ 的 M 选一确定值,例如都选为 $M=$J。在此小表象之中: N 个 f 电子间库仑能矩阵元 $<(4f)^N \eta SLJM|H_Q|(4f)^N\eta' S' L' JM>$ 和 (J,M) 无关并对 (S,L) 是对角的,可写为式(5.101)中拉卡参量 E^i 的线性组合,其组合系数可查 Nielson 等人的表[9];旋轨耦合能 H_{sl} 的矩阵元用式(5.109),其中约化元也查该表;再加上式(5.114)的组态作用能等。自由稀土离子 RE^{3+} 的哈密顿至少包括以上这些项,并通过能级拟合得到各中间耦合表象基矢 $|(4f)^N[\eta SL]JM>$。

至于式(7.3)和(7.7)中的晶场能 V_c 的矩阵元,根据导出式(7.23)所用的方法,可得到下式:

$$
\begin{aligned}
&<(4f)^N\eta SLJM|V_c|(4f)^N\eta' S' L' J' M'> \\
&=\sum_{kq} B_k^q (-1)^{J-M}\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \\
&\cdot <(4f)^N\eta SLJ\|U^{(k)}\|(4f)^N\eta' S' L' J'> <f\|c^{(k)}\|f>
\end{aligned}
\tag{7.81}
$$

其中 $<f\|c^{(k)}\|f>$ 用式(4.63)计算,而根据式(4.67)约化元

$$
\begin{aligned}
&<(4f)^N\eta SLJ\|U^{(k)}\|(4f)^N\eta' S' L' J'> \\
&=(-1)^{S+L'+J+k}\delta_{ss'}([J][J'])^{1/2}\begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix}
\end{aligned}
$$

$$\cdot <(4f)^N \eta SL \| U^{(k)} \| (4f)^N \eta' S' L'> \tag{7.82}$$

这里的约化元 $<4f^N \eta SL \| U^{(k)} \| 4f^N \eta' S' L'>$ 也查 Nielson 的表[9]。这样算出的 V_C 的矩阵元可以用来计算各能级 $E([\eta SL]J)$ 的晶场分裂。为了简单,可以只在对应一个这种能级的 $(2J+1)$ 度简并的小表象内写出 V_C 的矩阵[表象的基是 M 不同的 $(2J+1)$ 个 $|(4f)^N[\eta SL]JM>$],再对角化它得到分裂的各晶场能级;但严格说,V_C 不仅这样造成"M 混合",而且会造成"J 混合",即它的本征态应是 $|(4f)^N[\eta SLJ]\Gamma r>$,因为此时系统的对称群就是保持 V_C 不变的格位点群,J 已不是好量子数,只有 (Γr) 才是状态分类的严格标志。所以,严格的做法,应将 V_C 加到自由离子 RE^{3+} 的哈密顿上构成完整的哈密顿并在整个 $(4f)^N$ 组态内统一进行能量矩阵对角化。但这不仅在拟合参量中增加了许多 B_q^k,而且矩阵不能再按 J 值分开,基矢又涉及所有 M 值,从而能量矩阵的维度太大使拟合几乎无法进行。

为了利用点群对称性减小计入 V_C 的 RE^{3+} 的完全能量矩阵的维度,可以采用前述唐敖庆等的群链表象法[11]。即以 $|(4f)^N \eta SLJ\Gamma r>$ 为表象的基,再按 Γ 分成小矩阵且矩阵基矢的 r 唯一选定。作者等[19]在 T_d 表象内这样处理了具有 S_4 对称的 $LiYF_4:Pr^{3+}$ 的晶场能级拟合。

稀土离子光谱峰多而尖锐,实验测量分辨率很高。为了使理论尽可能和实验结果符合,常需引入第五章第六节提过的描述精细磁作用的 Marvin 参量 M^i $(i=0,2,4)$ 和描述组态作用的三体作用参量 T^i $(i=2,3,4,6,7,8)$ 等。Crosswhite 等这样用 20 个可调参量拟合 $LaCl_3:Nd^{3+}$ 的 101 个能级,平均误差小至 $8.1cm^{-1}$ [20],说明已有的理论已能和实验很好符合。

三、二价稀土离子 RE^{2+} 的谱

二价的稀土离子 RE^{2+} 中,只有 Sm^{2+},Eu^{2+},Yb^{2+} 易生成二价

化合物。但在基质晶体中，多种二价离子 RE^{2+} 均能稳定存在。例如 RE^{3+} 替代式进入二卤碱土（如 CaF_2）基质晶体中以后，用 x－射线或 γ－射线照射能使 RE^{3+} 还原为 RE^{2+}。它们的光谱也是实用中感兴趣的。

三价离子 RE^{3+} 的 $4f^{N-1}5d^1$ 组态的能级通常都比 $4f^N$ 组态能级高 $50000cm^{-1}$（只有 Tb^{3+} 的 $4f^7 5d^1$ 比 $4f^8$ 的能级高 30000～$50000cm^{-1}$）；但二价离子 RE^{2+} 的这个能量间隔一般降为 $20000cm^{-1}$（Gd^{2+} 的 $4f^7 5d^1$ 能级甚至比 $4f^8$ 还低），所以在可见光区有强烈的宇称允许 $4f \rightarrow 5d$ 吸收。组态 $4f^{N-1}5d^1$ 中的 $5d$ 电子不受 $5s^2 5p^6$ 的屏蔽，有很强的晶场作用，甚至通过晶场作用而和 $6s$ 混合，使 $\Delta l = 3$ 的禁戒跃迁 $4f \rightarrow 6s$ 能被观测到。处理 $4f^{N-1}5d^1$ 组态的理论方法是先考虑 $4f^{N-1}$ 内部的耦合，再和 $5d^1$ 耦合，因而仍是以 $4f^N$ 的理论为基础。二价离子 RE^{2+} 的基组态大部分仍为 $4f^N$，理论研究方法和 RE^{3+} 的相同。

第七节　晶场中 l^N 组态内跃迁的谱强和 J－O 公式

有广泛应用的 $d-d$ 或 $f-f$ 跃迁谱是在组态 d^N 或 f^N 内部不同能级间的跃迁。按第四章第四节末，这些跃迁作为自由离子的跃迁是宇称禁戒的。而在晶场中，奇宇称的静态晶场和振动部分地解除了这种禁戒，因而需要专门讨论。本节首先介绍计算 $f-f$ 跃迁强度的 J－O 公式，然后说明同样机构但仅有半定量理论的 $d-d$ 跃迁强度问题。

一、$f-f$ 跃迁谱强的 Judd－Ofelt 公式

很早就观察到稀土盐有很尖锐的吸收或辐射谱线，类似自由原子光谱，被称为“稀土疑难”。1937 年 Van vleck[21] 首次正确地用奇宇称静态晶场和晶格振动解释了它。直到 1962 年，

B.R.Judd[22] 和他的学生 G.S.Ofelt[23] 才分别几乎同时地给出了相应的定量描述和公式。

为了解除宇称禁戒的需要,Judd 引入如下一级近似的宇称混杂波函数

$$<B| = <A| + \sum_{c''} b(c'') < c''| \tag{7.83}$$

其中
$$<A| = \sum_{M} <l^N \psi JM| a_M \tag{7.84}$$

$$<c''| = <l^{N-1}(n' l')\psi'' J'' M''| \tag{7.85}$$

$$b(c'') = \sum_{M} a_M <l^N \psi JM|V|l^{N-1}(n' l')\psi'' J'' M''> \cdot [E(\psi J) - E(n' l' \psi'' J'')]^{-1} \tag{7.86}$$

这里:$\psi = [\eta SL]$;$E(\psi J)$和 $E(n' l' \psi'' J'')$为基组态 l^N 和反宇称虚激发组态 $l^{N-1}(n' l')$中相应态的能级,$(l' - l) = \pm 1$;V 是奇宇称晶场哈密顿,类似于式(7.3)和(7.4)给出的偶宇称晶场哈密顿 V_C,它可写为:

$$V = \sum_{tp} A_t^p D_p^{(t)} \quad (t = 1, 3, 5, \cdots; \ p = t, t-1, \cdots, -t) \tag{7.87}$$

其中
$$D_p^{(t)} = \sum_j r_j^t c_p^{(t)}(\theta_j, \varphi_j) \tag{7.88}$$

是 l^N 的电多极矩,于是,$l-l$ 电偶跃迁矩阵元

$$<B|D_q^{(1)}|B'> = \sum_{c''}[<A|D_q^{(1)}|c''> b'(c'') + b(c'') < c''|D_q^{(1)}|A'>] \tag{7.89}$$

因为通常式(7.86)右端分母的能级差很大,Judd 近似假定:一

个中间组态 $l^{N-1}(n\,l')$ 的能级完全简并于该组态的权重平均能级 $E(n\,l')$，从而可以提出公分母

$$\Delta(n\,l') = E(\psi J) - E(n\,l') \approx E(\psi J) - E(n\,l'\psi''J'')$$

$$\approx E(\psi' J') - E(n\,l'\psi''J'') \qquad (7.90)$$

而利用球张量技术在各个中间组态 $l^{N-1}(n\,l')$ 内完成式 (7.89) 中对 $(\psi''J''M'')$ 的完全求和（不是本征函数系完全求和），结果得到：

1. 晶场能级间跃迁矩阵元

$$<B|D_q^{(1)}|B'> = \sum_{\text{偶}\,\lambda,p} <A|U_{p+q}^{(\lambda)}|A'>$$

$$\cdot\left[\sum_{\text{奇}\,t}(-1)^{p+q}[\lambda]\begin{pmatrix}1 & \lambda & t\\ q & -(p+q) & p\end{pmatrix} A_t^p\,\Xi(t,\lambda)\right] \qquad (7.91)$$

其中

$$\Xi(t,\lambda) = \sum_{(n'l')} K(t,\lambda,l,l')<nl|r|n\,l'><n\,l'|r^t|nl>/\Delta(n\,l') \qquad (7.92)$$

这里 $$K(t,\lambda,l,l') = 2[l][l'](-1)^{l+l'}\begin{Bmatrix}1 & \lambda & t\\ l & l' & l\end{Bmatrix}$$

$$\cdot\begin{pmatrix}l' & 1 & l'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l' & t & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \qquad (7.93)$$

是容易计算的数，可见：对 f 电子（$l=3$，因而 $l'=2,4$），式 (7.89) 中 $t=1,3,5,7$ 的 $D_p^{(t)}$ 已和 $D_q^{(1)}$ 缔合 (closure) 为 $\lambda=2,4,6$ 级球张量 $U_{p+q}^{(\lambda)}$，直接作用于 f^N 的初末态 $|A'>$ 和 $<A|$ 上，不再涉及中间组态 $l^{N-1}(n\,l')$ 波函。

鉴于观测到的稀土光谱峰多而窄，根据能级拟合得到态函 $|A>$ 和 $|A'>$ 后，可再用式(7.91)去拟合谱强，确定为数颇多的强度参量 $A_{tp}^{\lambda}=A_t^p\cdot\Xi\ (t,\lambda)$。例如，$C_{4v}$对称中，有 A_{10}^2，A_{30}^2；A_{30}^4，A_{50}^4，A_{54}^4；A_{50}^6，A_{54}^6，A_{70}^6，A_{74}^6 共 9 个。事实上，作能级拟合和强度拟合都必须先对各谱峰作出指定。稀土晶场谱峰多而密，指定本身就不容易。而强度拟合和能级拟合一起做，可使指定比较准确。拟合定出参量后，可预言未测得的能级位置及其强度。这个公式 30 年来取得了很大的成功并得到普遍的公认。

作者通过直接计算指出[24]，式(7.92)中的平均能量差 $\Delta(nl')$ 最好换为依赖跃迁初末态的有效能量差，否则它通过式(7.92)会使得绝对强度值误差到 5 倍。作者也提出了计算有效能差的近似公式并已在 $TmPO_4$ 中得到验证[25]。

2. 多重项 $^{2S+1}L_J$ 之间吸收跃迁的振子强度

式(7.91)中的参量数太多，使用比较困难。对于溶液中的稀土离子，若近似假定基项各晶场能级是等几率占据的，然后对初末项中各态 $<i|$ 和 $|f>$ 求和，并对 q 求和平均，就可由式(7.91)导出只含 3 个拟合参量的吸收跃迁振子强度[参见式(5.127)]：

$$p=\chi\left(\frac{8\pi^2m}{3h[J]}\right)\nu\sum|<i|D_q^{(1)}|f>|^2$$

$$=\chi\left(\frac{8\pi^2m}{3h}\right)\nu\sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda<l^N\psi J\|U^{(\lambda)}\|l^N\psi'J'>^2/[J]$$

$$=\nu\sum_{\lambda=2,4,6}T_\lambda<l^N\psi J\|U^{(\lambda)}\|l^N\psi'J'>^2 \tag{7.94}$$

式中 $$T_\lambda=\chi\frac{8\pi^2m}{3h}\Omega_\lambda/[J]=\chi\frac{8\pi^2m}{3h}\left\{\frac{[\lambda]}{[J]}\sum_{tp}|A_t^p\Xi(t,\lambda)|^2/[t]\right\} \tag{7.95}$$

为拟合参量。这里 $\chi=(n^2+2)^2/9n$ 是计及晶体折射率 n 的因子，m 为电子质量，v 为跃迁频率，h 为普朗克常数。因为此式只含 3 参量、使用更方便广泛。W.T.Carnall 等系统地对水合稀土离子 RE^{3+} 的谱作了能级拟合，也用式(7.94)作了强度拟合，并发表了强度拟合中用到的约化元 $<(4f)^N\psi J\|U^{(\lambda)}\|(4f)^N\psi'J'>$ 的值[18]。如前[第六节一]所述，这种约化元的计算涉及不容易得到的中间耦合表象中的基矢 $|(4f)^N[\eta SL]JM>$。注意，这些约化元的值可粗糙地借用到同种离子在其它晶场环境中的谱强计算中去。而关于参量 Ω_λ 值，$\lambda=4$ 和 6 的值随环境变化不大，$\lambda=2$ 的则变化较大。故有些 $<f^N\psi J\|U^{(2)}\|f^N\psi'J'>$ 值很大并起主导作用的跃迁称为灵敏跃迁。这被认为是光波电场在环境介质中诱导出电四极矩，形成对环境敏感的假四极跃迁所致。

在精确的强度分析中，还需计入通常的允许磁偶和[illegible]四极跃迁的贡献，我们将在二中简要述及；Judd 也提到，计及奇[illegible]声子贡献，式(7.87)中的奇宇称晶场能 V 可扩充以包括电子－奇宇称声子耦合能

$$V'=\sum_{t,p}[A_t^p+\sum_\mu \frac{\partial A_t^p}{\partial Q_\mu}Q_\mu]D_p^{(t)} \qquad (t=1,3,5,7) \qquad (7.96)$$

且参量 A_{tp}^{λ} 或 T_λ 的拟合值可以自然包括奇宇称振动的贡献，但他未进一步讨论。我们在下节中将讨论到它。

Judd 的式(7.94)未计及偶宇称晶场能 V_c 所引入的"J 混合"。所以，按公式(7.94)预言为禁戒的跃迁(例如 EuP_5O_{14} 中 Eu^{3+} 的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_0$ 和 $^5D_0\rightarrow{}^7F_3$ 跃迁)，实验上观测到了。作者和陈一民[26]引入平均的 J 混合系数扩充式(7.94)，仍用三参数成功地拟合了 EuP_5O_{14} 的发射谱和 $y_2O_3:Er^{3+}$ 的吸收谱。

二、$d-d$ 跃迁的光谱

$d-d$ 电偶跃迁的机构和 $f-f$ 跃迁一样，按理也可使用 J－O

公式。但 d^N 离子晶场分裂大，不可能用式(7.94)；另方面，d^N 离子的 $l=2, N\leqslant 5$ (N >5 时空穴数小于 5)，故谱峰较少。加上 d 电子的电子－声子耦合强，许多谱带很宽，有许多峰埋在宽带里难以准确分析，故可用的谱强数据很少。特别在低对称晶场中甚至远少于 J－O 参量 $A_{tp}^{\lambda}=A_t^p\cdot\Xi\ (t,\lambda)$ 的个数，所以式(7.91)也无法使用。以致目前的 $d-d$ 电偶跃迁谱强并没有普遍可用的定量公式。

作者和刘世宇等[27] 推广 Judd 的缔合近似使包括对主量子数 n 的求和，并借助有效点荷模型，在能量拟合和配位几何结构资料的基础上，将 $d-d$ 电偶谱强参量数减为 3 个(计及声子贡献时再加一个)。用于金绿宝石谱的结果相当成功。

下面定性说明 $d-d$ 谱中各种跃迁振子强度的量级和选择律：

(1)由式(7.89)可见，$d-d$ 电偶跃迁振子强度

$$P_e=\chi\frac{8\pi^2 m\nu}{3h}\sum_q|<B|D_q^{(1)}|B'>|^2\sim P_e'|b(c'')|^2\sim P_e'|\frac{<V>}{\Delta(n'l')}|^2 \tag{7.97}$$

其中 $<V>$ 是奇宇晶场能在分别属于组态 l^N 和 $l^{N-1}(n'l')$ 的两态之间的矩阵元，而

$$P_e'=\chi\frac{8\pi^2 m\nu}{3h}\sum_q|<A|D_q^{(1)}|c''>|^2 \tag{7.98}$$

是允许电偶跃迁振子强度(量级为 1)。假定核振动频率 ν_0 为 10^{13} 秒$^{-1}$，则可由零点振动能 $\frac{1}{2}h\nu_0$ 估计出零点振幅为 10^{-9}cm (一般静态奇宇称低对称畸变量也是这个量级)，即为配位距离 10^{-8}cm 的 0.1 倍。从而，奇宇称晶场能 V 为 d^N 离子偶宇晶场能 V_c (10^4cm^{-1})的 0.1 倍，即 10^3cm^{-1} 的量级。而 $\Delta(n'l')\approx 10^5$cm^{-1}，故 $P_e\sim P_e'\times(10^3/10^5)^2\sim\ 10^{-4}$。

$d-d$ 磁偶跃迁是宇称允许的，振子强度

$$P_m = n\frac{8\pi^2 m\nu}{3h}\sum_q |<A|\mu_q|A'>|^2 \sim 10^{-6} \tag{7.99}$$

式中 μ_q 是式(5.115)中离子 d^N 的磁矩的 q 分量，n 是晶体折射率，而可见光频率 ν 被取为 6×10^{14} 秒$^{-1}$。

$d-d$ 电四极跃迁也是宇称允许的，其振子强度 P_Q 用类似方法估计为 10^{-7}。

(2)关于自旋禁戒电偶跃迁，考虑到自旋轨道耦合能的平均值 $<H_{sl}>$ 在 $(3d)^N$ 离子中是 100cm^{-1} 的量级，而 $\Delta S=\pm1$ 的 $(3d)^N$ 态间能量差约为 3000cm^{-1} 的量级，所以，由类似对 (P_e/P_e') 的讨论知：$\Delta S=\pm1$ 的跃迁振子强度比 $\Delta S=0$ 的要小约 $(100/3000)^2\approx10^{-3}$ 倍，即上述 P_e，P_m，P_Q 当 $\Delta S=\pm1$ 时都降约 10^3 倍。

(3)除上述宇称和自旋选择律及其部分地被解除外，各种跃迁当然要满足点群选择律。这种选择律有时还导致二向色性。例如，D_4 对称晶场中的电偶跃迁，因位置矢 $\vec{r}$ 的 Z 分量属群 D_4 的 A_2 不可约表示，(x, y) 属 E 表示，以致从这种晶场中 $Co^{3+}(d^6)$ 离子基态 $^1A_1$ 到 $^1A_2$ 的跃迁只能是吸收 Z 向偏振光，而到 ^1E 只能是吸收园偏振光，如图 7.11 所示。

(4)最后，因为电偶矩，磁偶矩，电四矩都是单电子算符，所以在一级近似下，只有单电子跃迁允许，即跃迁前后只有一个电子的轨道态或自旋态允许变化。例如，从立方组态 $(t_2^3)^4A_1$ 到 $(t_2^2e)^4T_2$ 或到 $(t_2^3)^2E$ 的跃迁允许。当然，这要求立方晶场很强，使得例如 (t_2^2e) 立方晶场组态确实是能级 $^4T_2$ 的主要组态才成立。

第八节　晶场光谱的声子伴随跃迁

本节讨论第五节中引入的电子－声子耦合的另一种效应，即

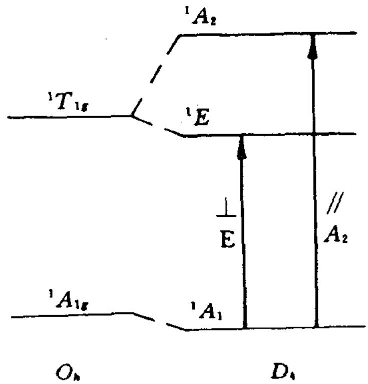


图 7.11 D_4晶场中 Co^{3+} 离子的偏振吸收

电子 $l-l$ 跃迁中的声子伴随跃迁，并在此基础上介绍晶场光谱谱峰宽度等方面问题。

一、平衡构形位移导致的声子伴随跃迁

对于络离子的每一种正则振模 $\vec{u}_\mu$，$\vec{q}_\mu=Q_\mu\vec{u}_\mu$ 描述对应于该模激发程度为 Q_μ 时络离子对平衡构形 $\vec{R}_0$ 的位移，可写 $\vec{R}_\mu=\vec{R}_0+\vec{q}_\mu$ 代表这时的构形。注意到平衡构形主要由式(7.67)决定，故它和电子态$|\psi_i>$ 有关(在讨论 J－T 效应时提过)，应记为 $\vec{R}_0^{(i)}$。设 $E_i(\vec{R}_0^{(i)})$是式(7.64)中$H_e(\vec{x},\vec{R}_0^{(i)})$]在电子态 $\psi_i(\vec{x},\vec{R}_0^{(i)})$中的平均值，则以 $\vec{R}_\mu$ 为横坐标、[$V_n(\vec{R}_\mu)+E_i(\vec{R}_0^{(i)})$] 为纵坐标可作出如图 7.12 所示的位形坐标能量曲线。

按 Frank－Condon 原理，电子跃迁时，核构形来不及改变，故由基态 A(电子基态及零点振动态，后者的波函数极大在弹性位能谷心)出发到达 B 态(电子第一激发态及振动高激发态，后者波函数极大在弹性位能和核运动总能相交处)的机率最大，这时吸收的光子能量$\hbar\omega_B$大于零声子跃迁能量[$E_1(\vec{R}_0^{(1)})-E_0(\vec{R}_0)$]，核构形

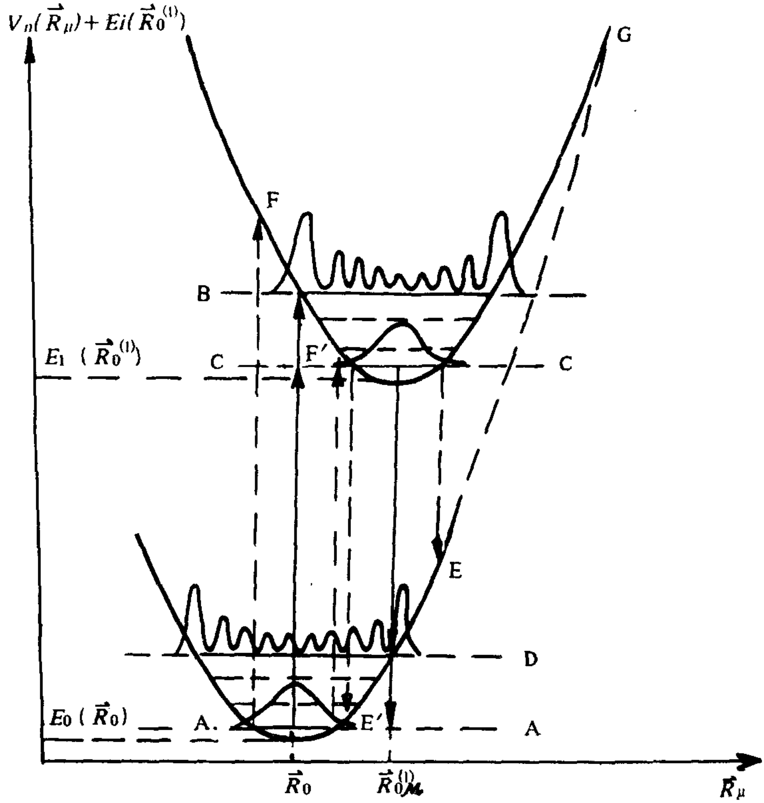


图 7.12 基态和第一激发态的位形坐标图

对于新平衡构形 $\vec{R}_0^{(1)}$有偏离 $\Delta\vec{R}_0^{(1)}=\vec{R}_0-\vec{R}_0^{(1)}=-\sum\limits_{\mu}\Delta\vec{R}_{0\mu}^{(1)}$ (图中所示的 $\vec{R}_{0\mu}^{(1)}=\vec{R}_0+\Delta\vec{R}_{0\mu}^{(1)}$)。因而,系统将通过发射若干声子弛豫到零振动 C 态;然后,主要通过发射光子 $\hbar\omega_D$ 到达 D 态,再发射声子放出晶格弛豫能而达基态 A。

主吸收和主幅射的光子的能量差(stokes 位移)

$$\hbar\omega_B-\hbar\omega_D=(V_B-V_C)+(V_D-V_A)\approx 2(V_D-V_A)$$

$$=2\left(\frac{1}{2}m_\mu\omega_\mu{}^2\Delta R_{0\mu}^{(1)^2}-\frac{1}{2}\hbar\omega_\mu\right)=(2s_\mu-1)\hbar\omega_\mu \tag{7.100}$$

其中 ω_μ 和 m_μ 分别为振模 $\vec{u}_\mu$ 的频率和有效质量,而 $\Delta R_{0\mu}^{(1)}$描述偏离

$$\Delta\vec{R}_{0\mu}^{(1)}=\Delta R_{0\mu}^{(1)}\vec{u}_\mu \tag{7.101}$$

的程度,黄昆因子(Hyang－Rhys parameter)

$$S_\mu=\left(\frac{m_\mu\omega_\mu}{2\hbar}\right)\Delta R_{0\mu}^{(1)^2} \tag{7.102}$$

是以$\hbar\omega_\mu$为单位对stokes位移的一种描述。

跃迁($A\rightarrow C$)对应零声子吸收线,有一定的几率;同样,跃迁($A\rightarrow F$)和($A\rightarrow F'$)也有一定的几率。于是形成一个有宽度的吸收带,零声子高能一侧即为光吸收时的声子边带。同样,幅射时对应零声子跃迁($C\rightarrow A$)的低能一侧会有明显的声子边带。这种边带对应的声子伴随产生,是由式(7.66)中的 H_i 通过核平衡构形对电子态的依赖而出现的。与此同时,零声子跃迁几率减小。

若用波函 $\Phi(\vec{q})\psi(\vec{x},\vec{R})$描写系统的状态,则电子系统的电偶极矩 $D_q^{(1)}$在光波电场$\vec{\varepsilon}$中的作用能作为含时微扰引起的跃迁矩阵元正比于(其中$\vec{q}^j+\vec{R}_0^{(j)}=\vec{q}^i+\vec{R}_0^{(i)}=\vec{R}$)

$$M_{FI}=\langle F|\vec{D}^{(1)}\cdot\vec{\varepsilon}|I\rangle$$

$$=\langle\Phi_\beta^j(\vec{q}^j)\psi_j(\vec{x},\vec{R})|\vec{D}^{(1)}\cdot\vec{\varepsilon}|\Phi_\alpha^i(\vec{q}^i)\psi_i(\vec{x},\vec{R})\rangle \tag{7.103}$$

考虑到平衡核构形(甚至于正则振模系列)对电子态的依赖,上式中在 Φ 上加了 i,j 上标。于是,M_{FI} 可化为:

$$M_{FI}=<\Phi_\beta^j(\vec{q})|D_{ji}(\vec{R})|\Phi_\alpha^i(\vec{q})> \tag{7.104}$$

其中 $D_{ji}(\vec{R})=<\psi_j(\vec{x},\vec{R})|\vec{D}^{(1)}\cdot\vec{\varepsilon}|\psi_i(\vec{x},\vec{R})>$ (7.105)

$$\approx<\psi_j(\vec{x},\vec{R}_0^{(i)})|\vec{D}^{(1)}\cdot\vec{\varepsilon}|\psi_i(\vec{x},\vec{R}_0^{(i)})>=D_{ji}(\vec{R}_0^{(i)})=D_{ji}^0 \tag{7.106}$$

是电子跃迁矩阵元及其零级近似[又称 Condon 近似。即:假定跃迁时系统处于初电子态对应的平衡构形,或波函 $\Phi(\vec{q})\psi(\vec{x},\vec{R})$ 近似为式(7.72)的波函];而

$$<\Phi_\beta^j(\vec{q}^j)|\Phi_\alpha^i(\vec{q}^i)>=\prod_\mu<\varphi_{n_\mu}^j(Q_\mu^j)|\varphi_{m_\mu}^i(Q_\mu^i)> \tag{7.107}$$

这里应用了式(7.68)。但是,注意 $<\varphi_{n_\mu}^j(Q_\mu^j)|\varphi_{m_\mu}^i(Q_\mu^i)>$ 当 $n_\mu\neq m_\mu$ 时并不正交,$m_\mu=n_\mu$ 时也不归一,因为初末态中 $\vec{q}$ 的零点不同(即使假定 $\vec{R}_0^{(i)}$ 和 $\vec{R}_0^{(j)}$ 两平衡构形下有相同的正则模系列)。例如,若把 $\varphi_{n_\mu}(Q_\mu)$ 写为量子力学谐振子波函,根据平衡点的位移和谐振子波函的性质可证:

$$|<\varphi_{n_\mu+1}^1(Q_\mu)|\varphi_{n_\mu}^0(Q_\mu)>|^2=S_\mu(n_\mu+1) \tag{7.108}$$

$$|<\varphi_{n_\mu}^1(Q_\mu)|\varphi_{n_\mu}^0(Q_\mu)>|^2\cong 1-S_\mu(2n_\mu+1) \tag{7.109}$$

等等,证明了平衡位置 $\vec{R}_0$ 的移动导致声子伴随跃迁的存在和 0 声子跃迁几率的减小。

由于式(7.108)和(7.109)中含有声子数 n_μ,而 n_μ 的统计平均值 $\bar{n}_\mu$ 随温度而上升,故光吸收中单声子产生几率随温度上升而增加,零声子过程几率则减小。同样,多声子过程几率也随温度增加。以这些式子为基础,可证明[28] 在绝热近似和 Condon 近似下、一个电子跃迁的这种 vibronic 带下总面积不随温度变化。可见,谱强不因这种平衡位置移动产生的声子伴随跃迁而变化,这种机

构只是使谱线变宽变平。

二、偏离 Condon 近似的声子伴随跃迁

放弃式(7.106)的 Condon 近似,可将式(7.105)的 D_{ji} 在跃迁初态的平衡构形 $\vec{R}_0^{(i)}$附近展开

$$D_{ji}(\vec{R}) \approx D_{ji}^0 + \sum_{\mu} D_{\mu} Q_{\mu}^i + \sum_{\mu\mu'} D_{\mu\mu'} Q_{\mu}^i Q_{\mu'}^i + \cdots \tag{7.110}$$

于是,式(7.103)的 M_{Fl} 写为

$$M_{Fl} \sim D_{ji}^0 < \Phi_{\beta}^j(\vec{q}^j)|\Phi_{\alpha}^i(\vec{q}^i)> + \sum_{\mu} D_{\mu} < \Phi_{\beta}^j(\vec{q}^j)|Q_{\mu}^i|\Phi_{\alpha}^i(\vec{q}^i)>$$

$$+ \sum_{\mu\mu'} D_{\mu\mu'} < \Phi_{\beta}^j(\vec{q}^j)|Q_{\mu}^i Q_{\mu'}^i|\Phi_{\alpha}^i(\vec{q}^i)> + \cdots \tag{7.111}$$

除了右端第一项代表的 Condon 近似外,还出现了含 Q_{μ}^i 的线性项和 $Q_{\mu}^i Q_{\mu'}^i$的二次项等。在声子态的二次量子化表象中

$$Q_{\mu} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mu}}}\ (a_{\mu}^{+} + a_{\mu}) \tag{7.112}$$

其中 a_{μ}^{+} 和 a_{μ} 是一个 $\vec{u}_{\mu}$ 模声子的产生和消失算符。所以即使不计及 $\vec{R}_0^{(i)}$和 $\vec{R}_0^{(j)}$的差别,式(7.111)右端第二项和第三项也分别代表单声子和双声子伴随跃迁过程。

式(7.110)含 Q_{μ}^i 的各项源于电子态 $\psi(\vec{x}, \vec{R}) \neq \psi(\vec{x}, \vec{R}_0)$,这是晶场能 $V_C(\vec{x}, \vec{R}) \neq V_C(\vec{x}, \vec{R}_0)$所引起,故这些项乃是在电子态中计入作用能 H_i[式(7.65)和(7.71)]所引入的修正项的结果,代表电子跃迁发生于核构形振动时电子-声子耦合能 H_i 引起的声子伴随跃迁。当考虑的是 l^N 组态内 $l-l$ 电偶跃迁时,式(7.96)右端第二项就是式(7.71)右端第一项 $\sum_{\mu} p_{\mu} Q_{\mu}^i$ 中对应奇宇称 Q_{μ}^i 的项,

它对这种 $l-l$ 电偶跃迁的强度产生附加的贡献。式(7.71)中对应偶宇称 Q_μ 的线性项不会引起中心对称络离子 $l-l$ 电偶跃迁的伴随单声子跃迁，表现为式 (7.110)中对应偶宇称 Q_μ 的 D_μ 会等于零，因按(7.96)，V'中只有奇 t 项才通过(7.86)对(7.89)中的 D 矩阵元有贡献，而对偶宇称 Q_μ^i，$[\partial A_t^p(\vec{R})/\partial Q_\mu^i]_{\vec{R}=\vec{R}_0^{(i)}}$为零。

这种声子伴随跃迁的几率亦随温度升高而增大，因为例如 M_{FI} 的式(7.111)右端第二项中的声子跃迁矩阵元满足

$$|<n+1|Q|n>|^2=(n+1)\hbar\ \ /2\omega \tag{7.113}$$

而 n 的平均值随温度而上升(为了简单，上式中假定了初末声子态对应同一平衡构形，属于同一正则模)。

三、晶场光谱例和谱峰宽度等

1. 低温光谱例

上述一和二中讨论的 $l-l$ 电偶跃迁声子边带都随电子－声子耦合能 H_i 的增大而增大，随温度的升高而升高。对于耦合较强的系统，仅在低温下才能较清楚显现声子边带的结构。图 7.13 给出了几个典型的低温光谱中的声子边带。不论是吸收谱还是辐射谱，图中都将声子边带放到右边并使各谱的零声子线对齐以作比较。稀土 $4f$ 电子因受 $5s^25p^6$ 的屏蔽而和晶格耦合最弱，KBr 中 F 色心(陷在 Br 空位中的电子)的耦合最强以致零声子线消失。

2. 点群选择律

声子伴随跃迁也要满足点群选择律。在前节末的 $Co^{3+}(d^6)$ 例子中，若晶场是 D_{4h} 对称的，则 z 属 A_{2u} 表示。故伴随一个 E_u 型声子的产生，可从基态 $^1A_{1g}$ 吸收一个 Z 偏振光子到达激发态 ^1E_g，因为 $E_g\times E_u\supset A_{2u}$。而 $^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2g}$的$Z$ 偏振跃迁必须伴随一个 A_{1u} 型声子产生(因 $A_{2g}\times A_{1u}=A_{2u}$)，但由式(7.69)，正八面体的奇宇声子只有 T_{1u} 和 T_{2u} 型，它们在 D_{4h} 群中分别分裂为 $A_{2u}\oplus E_u$ 和

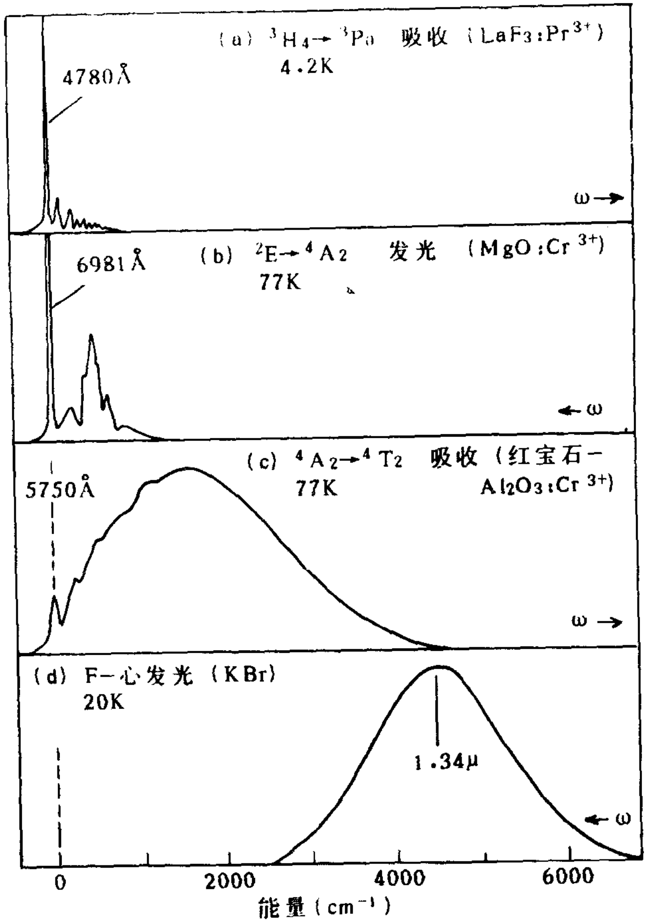


图 7.13 几种典型的低温光谱中的声子边带

$B_{2u} \oplus E_u$ 型声子,没有 A_{1u} 型声子,故 $^1A_{1g} \to {}^1A_{2g}$ 作为单声子伴随 Z 偏振电偶跃迁过程不能发生。这些都和图 7.11 中 D_4 对称中直接跃迁结果相反,如图 7.14 所示。

3. 不同跃迁谱线的宽度

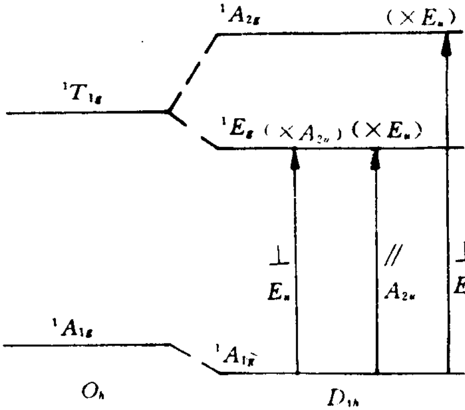


图 7.14 D_{3h} 晶场中 Co^{3+} 离子的偏振吸收

从图 7.13 中看到 $Cr^{3+}(d^3)$ 在氧离子立方配位环境中的自旋允许跃迁 $^4A_2 \to {}^4T_2$ 是很宽的带，而自旋禁戒的跃迁 $^2E \to {}^4A_2$ 则较窄。在后面的图 7.15 中亦有类似情况。从立方晶场表象看，$^4A_2$ 和 ^2E 均属晶场组态 t_2^3，而 $^4T_2$ 属 (t_2^2e)，见图 7.2。当晶场很强时，一个晶场谱项基本属于一个晶场组态（只混有非常少的其它晶场组态的这种晶场谱项）。这时，晶场组态相同的项间跃迁是窄峰，而晶场组态不同的项间跃迁是宽带。原因是：

(1) 晶场能 $V_C(\vec{x}, \vec{R})$ 由晶场组态（例如立方场的 $t_2^m e^n$）决定。跃迁前后组态若相同，由式(7.67)中的 $|\psi>$ 在跃迁前后属同一晶场组态，给出基本相同的晶场能 $V_C(\vec{R}) = <\psi|V(\vec{x}, \vec{R})|\psi>$，故由该式所决定的平衡构形基本相同[项能的不同主要因 N 个电子间作用能 $H_Q(\vec{x})$ 等不同—常常是一个电子自旋反向改变了电子间交换能，如组态 (t_2^3) 的谱项 $^4A_2$ 和 ^2E，故自旋禁戒跃迁常为窄峰；但也不尽然，例如组态 (t_2^3) 的三个项 ^2E，$^2T_1$，$^2T_2$ 的电子总自旋都

是 1/2，但它们的能量还是不相同。]，因而前述平衡构形位移所产生的声子边带没有(或很弱)，带较窄;晶场组态改变的跃迁则相反。

(2)由图 7.2 可见，在 D_q/B 很大时，晶场组态相同的能量曲线 $E/B \sim D_q/B$ 相互平行，即 $\partial E/\partial D_q$ 近乎相同。理由是晶场能 V_C 已占 E 的主要成分，而如(1)所述，$V_C(\vec{R})$[或 V_C 对 D_q 的关系] 基本由晶场组态决定。于是，由被测量的各络离子的 D_q 的统计涨落而导致的带宽，以及跃迁时因振动而偏离平衡位置所导致的声子边带都较弱。所以，带较窄；晶场组态不同的项间跃迁则相反。

d^N 离子晶场光谱的宽带，在极低温度下也有 1000cm^{-1} 的量级，这和式(7.97)中对 $\langle V \rangle$ 的估计值一致。

4. 红宝石 $Al_2O_3:Cr^{3+}$ 的室温光谱

图 7.15 是红宝石在室温下的偏振吸收谱。在可见光区的宽带 U 和 Y 的带宽有 3000cm^{-1}；窄线 R，R'和 B 的谱宽在 $0.1 \sim 10\text{cm}^{-1}$ 范围。

通过对吸收系数的测量和分析，知宽带的振子强度约为 10^{-4}，窄线的为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$。加上偏振吸收选择律，确定它们是 $d-d$ 电偶极跃迁。

上述各吸收带的积分强度基本和温度无关，因而跃迁强度主要由静态奇宇晶场所贡献。红宝石中离子 Cr^{3+} 的对称性由没有反演中心的群 C_3 描述。若用立方群的谱项粗略表示初末态，则这些吸收的初态为 $(t_2^3)\,{}^4A_2$，末态对应为(参考图 7.2，参量值 $D_q = 1700\text{cm}^{-1}$，$B = 700\text{cm}^{-1}$，$C = 4B$)：

R 线	R'线	U 带	B 线	Y 带	Y 带
$(t_2^3)\,{}^2E$	$(t_2^3)\,{}^2T_1$	$(t_2^2e)\,{}^4T_2$	$(t_2^3)\,{}^2T_2$	$(t_2^2e)\,{}^4T_1$	$(t_2e^2)\,{}^4T_1$

其中 Y 带在紫外区，较弱，它是双电子跃迁，是由于 $(t_2^2e)\,{}^4T_1$ 和 $(t_2e^2)\,{}^4T_1$ 的组态混合才被观测到的。

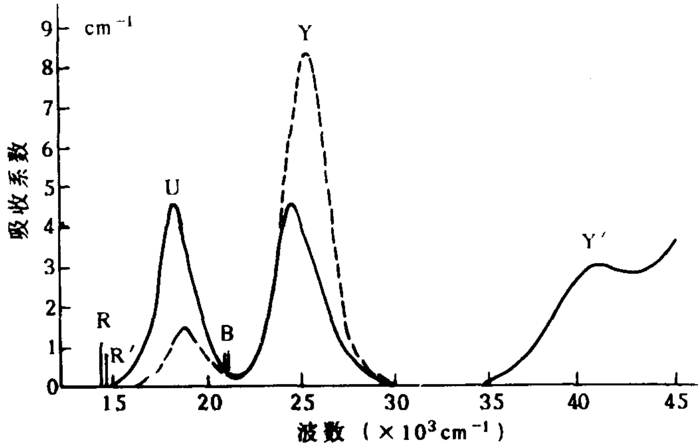


图 7.15　室温下红宝石(含0.28% 重的 Cr_2O_3)的吸收谱

[实线：$E \perp C_3$ (σ)；虚线：$E \parallel C_3$ (π)]

一般，d^N 离子光谱在紫外区还有对应 d^N 离子和配位离子间电荷转移、或配位离子间电荷转移的强吸收。

四、无辐射弛豫

d^N 或 f^N 离子处于电子激发态时，可通过辐射光子 $\hbar\omega_0$ 而衰变，由式(5.126)可见这种几率正比于 ω_0^3，即正比于电子态能级差 $\Delta E = \hbar\omega_0$ 的立方；另方面，也可通过发射若干声子(即将电子激发能转变为离子或晶格的振动能)而弛豫，且这种几率随 ΔE 的减小而增加。

当 ΔE 比较大而电声子耦合较弱，例如 $(4f)^N$ 的 RE^{3+} 离子情况，可用式(7.71)的 H_i 作为微扰，用微扰论来算无辐射弛豫几率 W。例如，H_i 中所含 Q_μ 线性项的二阶微扰和 $Q_\mu Q_{\mu'}$ 二次项的一阶微扰对应双声子弛豫过程等。计算结果，绝对温度 T 时的 W 可表为

$$W(\mathrm{T})=W_0/[1-\exp(-\frac{\hbar\overline{\omega}}{kT})]^N$$

其中 $$W_0=ce^{-\alpha\cdot\Delta E}$$

这里:c 和 α 依赖于离子和基质性质,一般 c 为 $10^{10}\sim10^{11}\mathrm{sec}^{-1}$ 量级,α 为 $10^{-3}\sim10^{-2}\mathrm{cm}$ 的量级;$\hbar\overline{\omega}$ 为有效声子能量(高频声子主导,$\hbar\overline{\omega}$ 在 $300\mathrm{cm}^{-1}$ 量级),$N=\Delta E/\hbar\overline{\omega}$ 为有效声子数。当 $\Delta E=3500\mathrm{cm}^{-1}$(约合 7 个高频声子能量)时,无辐射弛豫率已和辐射衰变率相近。

对于耦合较强,例如 $(3d)^N$ 的过渡金属离子的情况,可发射更多声子而弛豫。这时,绝热近似已不是好的近似。例如在图 7.12 中的 G 点,两抛物线相交,在非绝热近似下,要认为它表示系统处于 $\Phi'(\vec{q})\psi_1(\vec{x},\vec{R}_0^{(1)})$ 和 $\Phi(\vec{q})\psi_0(\vec{x},\vec{R}_0)$ 的迭加态。处于 B 态(或 C 态)的系统有可能通过热涨落经过 G 态而弛豫到电子基态,弛豫率主要由 $(E_G-E_B)/kT$ 决定。但若仅用简谐近似,算出的几率会比实验值小很多。有人认为在这种弛豫中,非简谐力是主要因素。就过渡金属材料言,电子态能隙 ΔE 也较大。通常,大约 $\Delta E=7000\mathrm{cm}^{-1}$(发射 20 个声子)的弛豫率已和辐射衰变率相近。

第九节　分子轨道、化学键和分子光谱

本节简要介绍群论在量子化学中关于一般分子的电子态、化学键和分子光谱的应用,重点突出和前几节处理络合物分(离)子的晶场理论方法不同的方面。下节再用本节的分子轨道方法处理络合物分(离)子,即介绍配位场理论。

一、分子轨道和分子对称点群

按分子轨道理论,分子中每个电子(实际主要是原子实之外的参与化学成键的价电子)都在属于整个分子的一个单电子轨道上

运动，亦即其状态为一个单电子哈密顿 $\hat{h}(\vec{x})$ 的本征函数 $\psi(\vec{x})$ 所描述，$\hat{h}(\vec{x})$ 中的位能 $v(\vec{x})$ 由分子中的核和其它电子与该电子的作用决定；于是，象原子中电子填充壳层一样，分子中的（价）电子在满足鲍里原理的前提下逐一按能量增加的次序填充这些分子轨道，就构成了分子的基态，它是整个分子哈密顿 $\hat{H}$ 的一个本征函数。

在实际求解这些分子轨道 $\psi(\vec{x})$ 时，通常都用分子中各原子轨道 φ 的线性组合（LCAO）来表示它；并且 $\hat{h}(\vec{x})$ 的对称群取为分子核构形的对称群 G，即认为电子间相互作用能的对称群不低于群 G。

分子点群 G 是群 R_3 的子群，故分子轨道 $\psi(\vec{x})$ 不能用轨道角动量量子数 (l, m)，而要用点群 G 的不可约表示符号 (Γ, r) 来标志。例如苯 C_6H_6 的对称群是群 D_{6h}，即图 7.16 所示苯分子的对称群。它的最易激发的价电子是各个碳原子的、垂直苯环的 $2p_z$ 电子。这 6 个原子轨道的电子云沿 Z 轴（$Z>0$ 时 $\varphi_{2p_z}>0$，$Z<0$ 时 $\varphi_{2p_z}<0$），它们作为基给出群 D_{6h} 一个 6 维可约表示 Γ。可按常规方法（参见第二章第七节的水分子例）将 Γ 约化为群 D_{6h} 的下述不可约表示直和：

$$\Gamma = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u} \tag{7.114}$$

所以，它们提供 6 个分子轨道 $a_{2u}, e_{1g}, e_{2u}, b_{2g}$，其中 e_{1g} 和 e_{2u} 都是两重简并的。可以证明，上述分子轨道的能量按所给次序由小到大。所以，苯的基态是 $(a_{2u}^2\ e_{1g}^4)\ {}^1A_{1g}$，激发态是对应分子组态 $(a_{2u}^2\ e_{1g}^3\ e_{2u}^1)$ 的电子谱项 ${}^{2S+1}B_{1u}$，${}^{2S+1}B_{2u}$，${}^{2S+1}E_{1u}$（$S=1$ 或 0，注意，$E_{1g}\times E_{2u}=B_{1u}\oplus B_{2u}\oplus E_{1u}$）等，这也类似于原子态和前述几节络离子电子态的表述方法。这 6 个分子轨道的每一个都是 6 个原子 $2p_z$ 型轨道 φ_i $(i=1, 2, \cdots 6)$ 的线性组合。例如

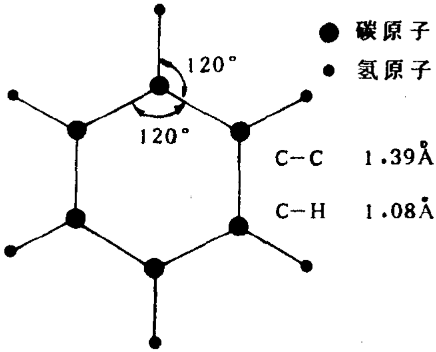


图 7.16 苯分子的几何构形

$$\psi_{a_{2u}}=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6) \tag{7.115}$$

$$\psi_{b_{2g}}=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6) \tag{7.116}$$

等等。可见,处于这种分子轨道上的电子已为整个分子所有,而不再只属于某一个原子。当然,这是一个特例。一般的,一个分子轨道 ψ 中各个 φ_i 所乘系数的绝对值不一定相等。

二、分子轨道和化学键

化学家常把注意力集中于分子中相邻原子间的化学键,并将在简单化合物中研究出的各种化学键的性质推广应用到有关的复杂化合物中去。这里,我们讨论分子轨道和化学键的关系,并且以简单的氢分子离子 H_2^+ 和氢分子 H_2 等为例,因为通常的化学键是指两原子的结合。

1. 成键和反键分子轨道

以 H_2^+ 为例,其有关坐标示意于图 7.17 中,哈密顿(用原子单位)

为

$$H=-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}+\frac{1}{R}=h+\frac{1}{R} \tag{7.117}$$

其中

$$h=-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b} \tag{7.118}$$

是 H_2^+ 中的单电子哈密顿。

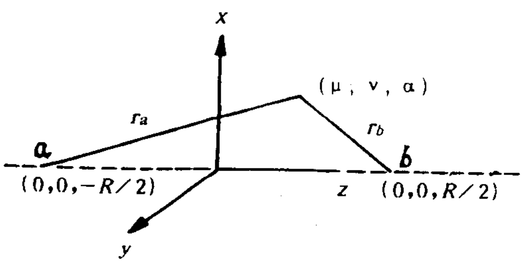


图 7.17 H_2^+ 的椭圆坐标

设以 a 和 b 原子的 1s 态函 φ_a 和 φ_b 的线性组合表示能量最低的分子轨道 ψ

$$\psi=C_a\varphi_a+C_b\varphi_b \tag{7.119}$$

则 $H\psi=E\psi$

的解是下述的一个成键和一个反键分子轨道:成键波函

$$\psi=(\varphi_a+\varphi_b)/\sqrt{2(1+S_{ab})} \tag{7.120}$$

能量

$$E=E_a^0+\frac{J+K}{1+S_{ab}} \tag{7.121}$$

反键波函 $$\psi^* = (\varphi_a - \varphi_b)/\sqrt{2(1-S_{ab})} \tag{7.122}$$

能量 $$E^* = E_a^0 + \frac{J-K}{1-S_{ab}} \tag{7.123}$$

其中 $$S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b d\tau \tag{7.124}$$

$$J = \frac{1}{R} - \int \frac{\varphi_a^2}{r_b} d\tau \tag{7.125}$$

$$K = \frac{1}{R} S_{ab} - \int \frac{\varphi_a \varphi_b}{r_a} d\tau \tag{7.126}$$

E_a^0是原子哈密顿

$$h_a^0 = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{1}{r_a} \tag{7.127}$$

在 φ_a 中的本征值，和 E_b^0 相等。

E 和 E^* 对 R 的关系如图 7.18 所示。可见，两原子孤立时能量相等的两 1s 态 φ_a 和 φ_b，当两原子靠近发生相互作用后，分裂成 ψ 和 ψ^* 两个分子态。成键态 ψ 的能量 E 能取负值的关键是 K 中所含的项

$$-\beta = -\int \frac{\varphi_a \varphi_b}{r_a} d\tau = -\int \frac{\varphi_b \varphi_a}{r_b} d\tau < 0 \tag{7.128}$$

在目前这种近似方法中粗略的说，这是电子部分地处于 φ_a 且部分地处于 φ_b 态时对两核的吸引能，即通过式(7.118)的单电子哈密顿 h 中的吸引力位能 $-\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right)$来胶合原子以形成分子的。从图 7.19 中 ψ^2 和 ψ^{*2} 在键长方向上的分布可以清楚看到这一点。

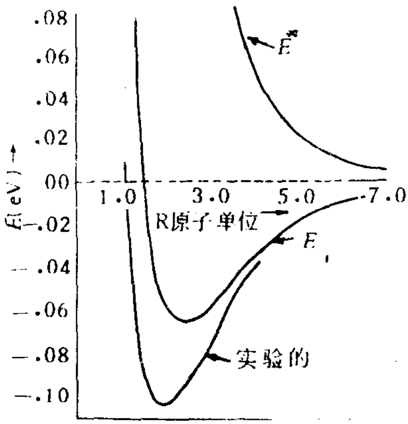


图 7.18 H_2^+ 的能量曲线

从此例看出，为了形成成键分子轨道，原来的两原子轨道能量要相近(以有利于分子轨道中两原子轨道的混合)，同时 β 积分要大——电子云重迭要多，且波函 φ_a 和 φ_b 的空间分布对称性要保证 β 不为零。

2. σ 键和 π 键

H_2^+ 的对称群是 $D_{\infty h}$(它包含群 $C_{\infty h}$ 作为子群)，所以同核双原子分子的分子轨道应以附录 II 中群 $D_{\infty h}$ (当两核不同时为群 $C_{\infty v}$)的不可约表示来标志。

以群 $C_{\infty v}$ 为例，一维表示的 A_1 和 A_2 称为 σ 键，二维表示的 E_1 称为 π 键，E_2 称为 δ 键 … 这是根据(绕键轴 Z 旋转 α 角的)操作 $\hat{c}_\alpha$ 在这些表示基矢中的表示因子 $e^{-i\lambda\alpha}$ 来划分的：σ 键的 $\lambda=0$，π 键的两态的 $\lambda=\pm1$，δ 键两态的 $\lambda=\pm2\cdots$。这种表示因子 $e^{-i\lambda\alpha}$ 是和椭球坐标系中下述分离变量形式的分子波函相联系的：

$$\psi(\vec{x}) = M(\mu)N(\nu)e^{i\lambda\alpha}/\sqrt{2\pi} \qquad (\lambda=0, \pm1, \pm2\cdots) \tag{7.130}$$

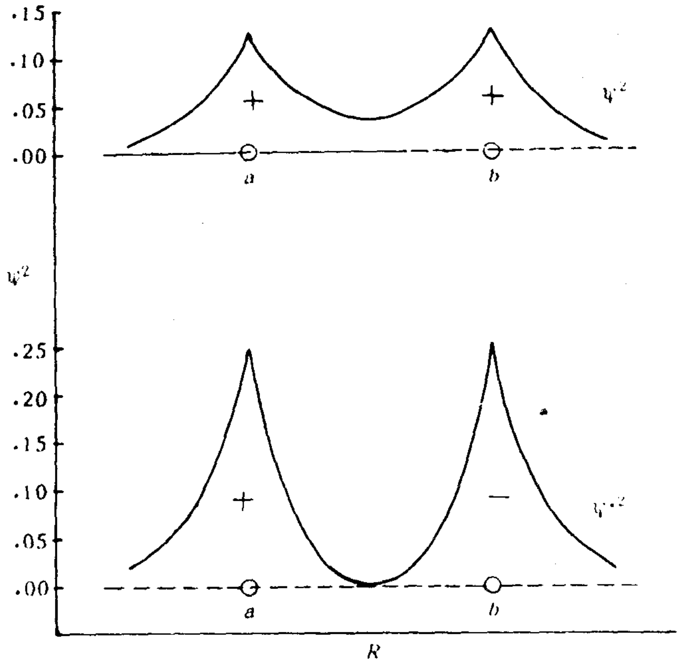


图 7.19 H_2^+ 的成键反键态沿键轴的几率密度

其中 $\mu=\dfrac{r_a+r_b}{R}$, $\nu=\dfrac{r_a-r_b}{R}$, α为方位角(面σ_{XZ}的$\alpha=0$) (7.131)

这种坐标系对双原子分子显然是最方便的,在其中 ψ 可写为上述分离变量形式。若为同核双原子分子,则按照基矢在反演 $\hat{i}$ 作用下的变换性,还有奇或偶之分,并以下标 u 或 g 标志之。

根据波函因子 $e^{i\lambda\alpha}$ 可知,σ 轨道的电子云以键轴为对称轴作轴对称形分布;$e^{i\lambda\alpha}=e^{i0\alpha}=1$ 和 α 无关;简并的两 π 轨道可重新组合为分别正比于 $\sin\alpha$ 和 $\cos\alpha$ 的两个轨道,因而各有一个 $\psi=0$ 的结面,结面两侧 ψ 值反号。例如正比于 $\sin\alpha$ 的 ψ 的结面的 $\alpha=0$ 和 π。

无论成键还是反键的 σ 或 π 轨道，其波函绕键轴沿方位角 α 的分布都有这样的特征。

σ 轨道除可由原子 a 和 b 的 1s 轨道组合成成键 σ_{1s} 和反键 σ_{1s}^* 外，也可由它们的 $2p_z$ 轨道组合成成键的 σ_{2p} 和反键的 σ_{2p}^* 轨道⋯，且 σ_{2p} 的成键能力比 σ_{2s} 强，原因是两 $2p_z$ 原子波函的极大均沿键轴，相互重迭多，故形成的 σ_{2p} 和 $\sigma_{2p}{}^*$ 能量分裂大；π 轨道在通过键轴 Z 的结面上强度为零，可由两个 p_x（或两个 p_y）型原子轨道（这种原子轨道也有通过 Z 轴的结面）组合而成，这两个轨道极大垂直于键轴 Z，故形成 的π 型是弱分子键。这些分子轨道波函的空间分布如图 7.20 所示（图中键轴沿 X 方向）。一般言，它们的能量有如下关系

$$\sigma_{1s}<\sigma_{1s}{}^*<\sigma_{2s}<\sigma_{2s}{}^*<\sigma_{2p}<\pi_{2py}=\pi_{2p_z}<\pi_{2p_y}^*=\pi_{2p_z}{}^*<\sigma_{2p}^*$$

3. 离子键和共价键

以氢分子 H_2 为例。H_2 体系的哈密顿

$$H=h_1+h_2+\frac{1}{r_{ab}}+\frac{1}{R'} \qquad (7.132)$$

其中 h 是式(7.118)中的 H_2^+ 中的单电子哈密顿；对稳定的 H_2，$1/R'$ 是常数但不同于式(7.117)中的 $1/R$（因 $R'\neq R$）。若暂略去 $1/r_{ab}$，则 H_2 的电子基态 $(\sigma_{1s})^2$ 的空间波函

$$\psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)=\frac{1}{2(1+S_{ab})}[\varphi_a(1)+\varphi_b(1)][\varphi_a(2)+\varphi_b(2)]$$

$$\sim[\varphi_a(1)\varphi_a(2)+\varphi_b(1)\varphi_b(2)]+[\varphi_a(1)\varphi_b(2)+\varphi_b(1)\varphi_a(2)] \qquad (7.133)$$

显然，上式右端前两项对应离子键态（例如第一项中两电子均集中在 a 核附近），后二项即对应共价键态。所以，分子轨道可将两种键态包括在内。

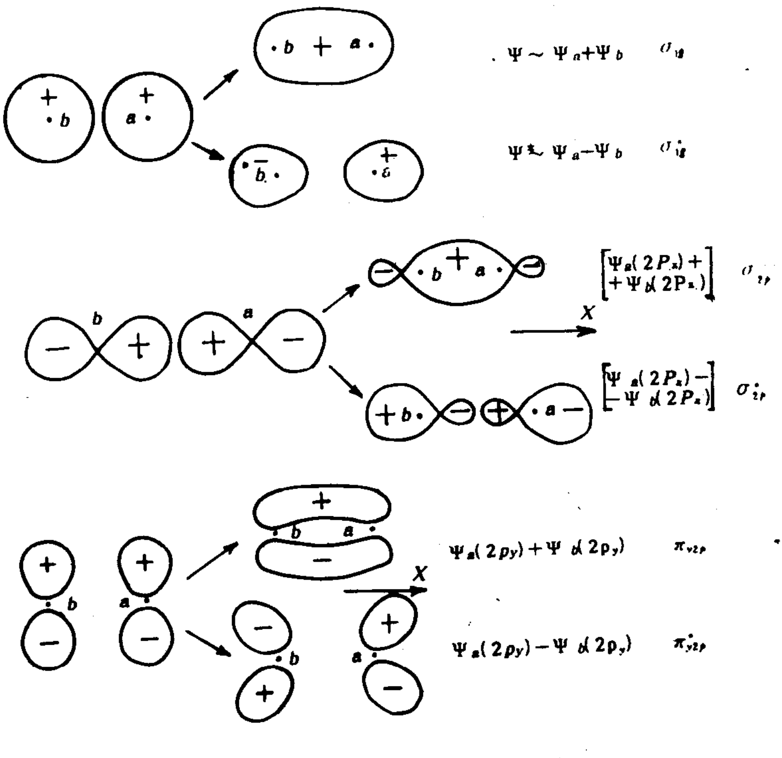


图 7.20　几种成键和反键的分子轨道

现讨论共价成键和反键态:

$$\psi_c(\vec{x}_1,\vec{x}_2)\sim\varphi_a(1)\varphi_b(2)+\varphi_b(1)\varphi_a(2) \tag{7.134}$$

$$\psi_c^*(\vec{x}_1,\vec{x}_2)\sim\varphi_a(1)\varphi_b(2)-\varphi_b(1)\varphi_a(2) \tag{7.135}$$

其中 $\psi_c^*(\vec{x}_1,\vec{x}_2)$ 是 H_2 的激发组态 $(\sigma_{1s}\sigma_{1s}^*)$ 的波函中[类似式

(7.133)] 的共价态项。显然，ψ_c 对电子 1 和 2 的交换是对称的，$\psi_c{}^*$ 则是反对称的。故计及自旋后，ψ_c 应乘以交换反对称的 $S=0$ 的自旋波函 $\chi_A(S_{z1}, S_{z2})$，ψ_c^* 则乘以 $S=1$ 的 $\chi_S(S_{z1}, S_{z2})$，故共价成键态中，两电子自旋取向相反。

虽然现在 ψ_c 和 ψ_c^* 的能量表达式比式 (7.121) 和 (7.123) 复杂[29,30]，但 ψ_c 能量比 ψ_c^* 低的关键仍是前者含有正比于 (-2β)、后者含有正比于 (2β) 的项，β 如式 (7.128) 所示。亦即，共价成键能来自 φ_a 和 φ_b 重迭处一对电子在"交换态"中对两核的吸引胶合作用。

所以，粗略地说，共价键来源于 φ_a 和 φ_b 重迭处一对自旋反向的电子的"交换"。因而具有饱和性——已参与一共价键的电子不能再和别的原子成键。

三、方向键和杂化原子轨道

在图 7.16 中，每一个碳原子在形成苯分子时，贡献 3 个互成 120 °的 σ 键(两个键连结相邻碳原子，一个键连结氢)。这称为方向键，和分子构形密切相关。选一个碳原子为原点，由它出发画 3 个等长的互成 120 °的矢量代表这 3 个 σ 键，则这 3 个矢量构成的图形具有(原点在该碳原子上的)点群 D_{3h} 的对称性。以这3个矢量为基，可形成群D_{3h}的一个可约表示。借助附录I中群D_{3h}的特征标表，可将此表示约化为表示直和$A'\oplus E'$。又由特征表可看出，原子轨道集合$(s;p_x,p_y)$和$(d_z;p_x,p_y)$…均可作为 $A_1'\oplus E'$ 的基，或即原子轨道集合sp^2和 dp^2…可生成平面上互成 120 °的3个σ键。这里每个σ键原则上都是3个原子轨道的线性组合，故称为"杂化键"。

碳原子基态的电子壳层结构是$(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^2$。$(1s)^2$ 属于原子实，另 4 个电子常以激发组态(sp^3)形式参与成键(激发一个 2s 电子为 2p 电子的激发能总是比形成分子时能量的降低值要少)。例如，在金刚石和甲烷 CH_4 中的碳就是以 sp^3 杂化的四面体键和别的原子进行共价结合；在苯中的碳则是以上述 sp^2 杂化

的平面三角键形成苯分子骨架，剩下的一个 $2p_z$ 电子就象一中所述那样形成比较松弛的“共振大 π 键”。

四、分子光谱

1. 苯的紫外光谱

图 7.21 是苯的紫外吸收光谱，其基项 ${}^1A_{1g}$ 和低激发项已在一中讲过，图中标出了吸收跃迁末态的这些谱项符号。注意到电偶极矩算符 $(x,y;z)$ 是群 D_{6h} 不可约表示 $E_{1u}\oplus A_{2u}$ 的基，跃迁 ${}^1A_{1g}\rightarrow{}^1E_{1u}$（振子强度 $P=1.2$）是电偶极允许的；但跃迁 ${}^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{1u}$ $(P=0.12)$ 和 ${}^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{2u}$ $(P=0.002)$ 都不是电偶极允许的，故都伴随有适当对称性的振动激发，这在 2600Å 处的谱中看得最清楚。这种声子伴随跃迁的作用和第八节中讨论的完全类似。在 3400Å 处的弱吸收 $(P<7\times10^{-12})$，是自旋禁戒跃迁 ${}^1A_{1g}\rightarrow{}^3B_{1u}$；在 1500Å 处的结构是里德堡跃迁，跃迁中碳原子 $2p$ 电子的主量子数增加 1 或者更多。

2. 分子光谱带系

除上述电子光谱外，分子还有振动和转动谱。分子振动的模已在第二章第七节讲过；由式(7.69)看到，分子转动模也形成分子对称群的不可约表示基。除线性分子转动为两个自由度外，其余分子的转动有 3 个自由度。

纯振动能级间的跃迁，例如红外吸收，类似于第九章第十一节的讨论，且比它更简单（相当于仅讨论一个原胞的吸收）；纯转动能级间的跃迁，要根据转动惯量的特点分别处理，属于远红外或微波谱范围，本书就不讨论了。

分子的电子跃迁谱分布在从远紫外(1000Å ~ 2000Å)到可见光(4000Å ~ 8000Å)的区域；振动谱分布在近红外(1μ—20μ)区域，转动谱分布在从远红外(20μ—500μ)到微波(0.1cm ~ 30cm，对应频率为 3×10^5 ~ 10^3兆周/秒)的区域。一个振动跃迁常伴随有若干转动跃迁谱线，因而振动谱是带谱；一个电子跃迁常伴

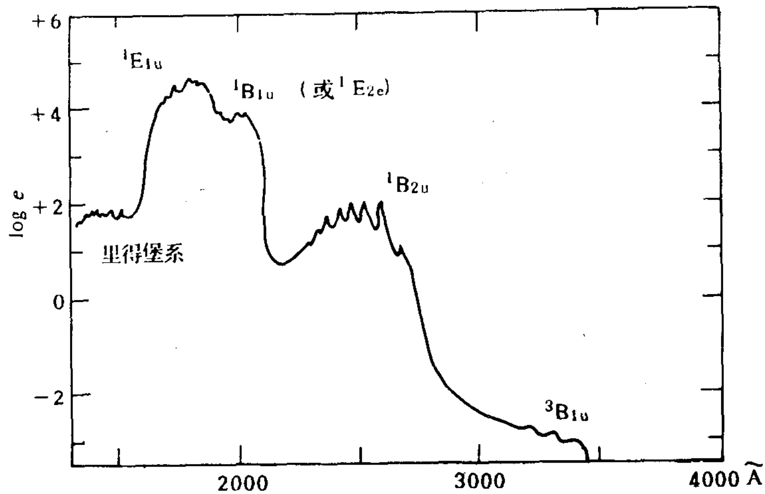


图 7.21 苯的紫外吸收光谱

有振动和转动跃迁，因而电子谱应是谱带系。当然，由于各谱区所用谱仪不同，这些结构一般不是用一种谱仪能清楚地测出的。

第十节 络离子的分子轨道理论

在本章所述过渡族络离子的晶场理论中，假定了中心离子的价电子波函仅含中心离子的 $3d$ 轨函（或讨论 $d-d$ 电偶跃迁时计入中心离子 $4p$ 和 $4f$ 等轨函的混入），而完全不含配体价电子轨道的贡献，所以忽略了共价键之类的效应。实际上，这类效应当然是存在的。例如，用静电模型（特别是静电点荷模型）计算出的晶场参量等总是和实验结果符合得不好。所以，总是在一般晶场理论的框架中直接从实验数据拟合出各种有关的参量值。这样拟

合出的参量值在一定程度上包含有分子轨道或共价键的效应。例如d^N离子间库仑作用参量B,C和旋轨耦合参量ξ_{3d}拟合值在络离子中一般比自由离子值小约10～40%。这称为电子云膨胀效应(nephelauxetie effect),是共价键的一种表现。因为在共价成键时,沿键长方向两原子态的电子云重迭并延伸,从而,一方面电子云膨胀导致d^N电子间作用减弱,另方面中心离子实受到屏蔽(减小了有效电荷)导致ξ_{3d}值的下降。但是,即使用拟合参量值的方法,晶场理论框架仍是有局限的。例如放弃"*d*轨近似"后,立方场中价电子库仑作用参量应是10个而非(A,B,C)3个。本节简述立方构形络离子的分子轨道理论,这种理论有时被称为配位场理论。

一、对称化匹配轨道

1. 作为基的原子轨道集合

为了构成络离子的分子轨道,中心离子和各个配位离子都要被选出若干原子轨道作为基来进行线性组合。选哪些原子轨道作基,取决于所研究的是哪些分子轨道以及所采用的近似程度。因为(原点在中心离子上的)点对称群(例如O_h)的操作不会将中心离子的轨道转换为配体轨道,所以这些原子轨道自然分成两组,一组是中心离子的,一组是配体的。两组原子轨道各组成群O_h不可约表示基(即所谓"对称化匹配轨道")之后,相同对称类型的中心轨道和配体轨道再相互线性组合形成成键和反键的络离子分子轨道。

配体轨道在配位离子未确定时不便于具体指定。可按能与中心离子形成σ键、或π键、或δ键…而分类,粗略说,即按电子云的取向而分类。我们只选择讨论每个配体只贡献一个σ键和两个π键,即每个配体只贡献3个电子云分布互相垂直的原子轨道这种情形,并用3个起点在该配体的矢量表示。其中,由第i个配位离子出发指向中心离子的矢量可形成σ键,用z_i表示,其余两

矢量只能形成 π 键，分别表示为 x_i 和 y_i，如图 7.22 所示。至于中心离子的原子轨道，我们选 $3d$、$4s$、$4p$ 共 9 个参与成键，因能量更低者属原子实而我们主要研究 $3d$ 轨道在络离子中的变化和能量分裂。

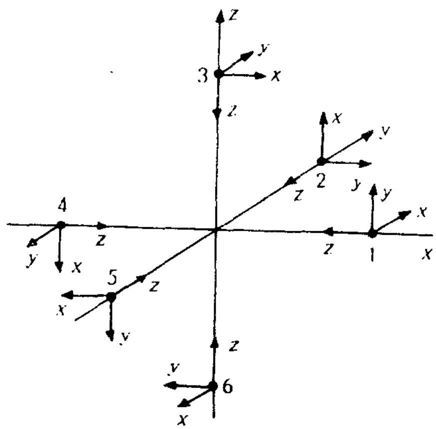


图 7.22 正八面体络离子中的 σ 和 π 配位体轨道

2. 原子轨道的对称化组合

中心离子的 $3d$ 轨道给出群 O_h 的表示 $E_g \oplus T_{2g}$ 的基，$4s$ 给出 A_{1g} 而 $4p$ 给出 T_{1u} 的基。作为这些不可约的基矢的波函已讲过，列于表 7.5 中的左边；配体的参与成 σ 键的 6 个矢量 z_i $(i=1,2,\cdots 6)$ 的集合作为基可给出群 O_h 的一个表示，按第二章第七节方法约化，即为表示 $A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g$。对应的对称化匹配轨道也可用投影算符或直观方法表为 z_i 的线性组合，列于表 7.5 的中间一栏。对比图7.22，不难看出这些组合确具有对应的对称性。例如：$\sqrt{1/6}\sum_{i=1}^{6} z_i$ 确是全对称 A_{1g} 型的；$(z_3 - z_6)/\sqrt{2}$ 确为 T_{1u} 的 z 分量基矢等。

所以，有时用直观方法也能写出这些对称化匹配轨道。

配体的 12 个参与成 π 键的矢量 x_i 和 y_i $(i=1,2,\cdots 6)$ 也给出群 O_h 的一个表示，按同样方法可约化成表示 $T_{1g}\oplus T_{1u}\oplus T_{2g}\oplus T_{2u}$。由于所选的中心离子原子轨道集合不能给出 T_{2u} 和 T_{1g} 表示，故表 7.5 右边一栏只列出了 T_{1u} 和 T_{2g} 的 6 个对称化匹配轨道。仅当包括中心离子 f 或 g 轨道时，由配体 π 键结构成的 T_{2u} 或 T_{1g} 对称化轨道才参与成键。

表 7.5 正八面体络离子(O_h 对称)的对称性匹配轨道

对称性	中心离子轨道	配位离子轨道	
		σ 型轨道	π 型轨道
A_{1g}	$4s$	$\sqrt{1/6}\sum z_i$	
T_{1u}	$4p_x$	$\sqrt{1/2}\ (z_1-z_4)$	$\sqrt{1/4}\ (y_2+x_3+x_5-y_6)$
	$4p_y$	$\sqrt{1/2}\ (z_2-z_5)$	$\sqrt{1/4}\ (x_1+y_3-y_4-x_6)$
	$4p_z$	$\sqrt{1/2}\ (z_3-z_6)$	$\sqrt{1/4}\ (y_1+x_2-x_4-y_5)$
E_g	$3d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{1/4}\ (z_1-z_2+z_4-z_5)$	
	$3d_{z^2}$	$\sqrt{1/12}\ (z_1+z_2-2z_3+z_4+z_5-2z_6)$	
T_{2g}	$3d_{xy}$		$\sqrt{1/4}\ (x_1+y_2+y_4+x_5)$
	$3d_{xz}$		$\sqrt{1/4}\ (y_1+x_3+x_4+y_6)$
	$3d_{yz}$		$\sqrt{1/4}\ (x_2+y_3+y_5+x_6)$

二、分子轨道和配位场分裂能 $\Delta=10D_q$

络离子的分子轨道应是整个络离子中单电子哈密顿 h 的本征函数、h 除包括电子动能外，还包括中心离子实和所有配位离子实与这个电子的相互作用位能 $V(\vec{x})$。原则上用前述 $(9+3\times 6)=27$

个原子轨道作为基写出 h 的矩阵，对角化以后即可得 27 个分子轨道，它们都是 h 的本征函数。但利用上述对轨道的对称性分类，需对角化的矩阵维度将大大减小：其中，不参与和中心离子成键的 3 个 T_{2u} 和 3 个 T_{1g} 轨道已是 h 的本征函数；剩下的 21 个轨道分属表 7.5 中的 4 类，并各自已是对称化匹配的。所以，我们也无需再对角化 21×21 的矩阵。由表 7.5，只需分别对角化 2×2 的 A_{1g} 型，3×3 的 T_{1u} 型，2×2 的 E_g 型，2×2 的 T_{2g} 型 h 矩阵即可[因为 h 是群 O_h 的全对称 A_{1g} 型基，见式(4.39)]。对角化以后所得 h 的各本征值所对应的本征函数都是表 7.5 中中心离子轨道和配位离子相应轨道的线性迭加。

由于 π 键较弱，配位离子 π 轨道和中心离子对应轨道间 h 的矩阵元较小。如果近似令它们为零(即略去 π 键)则配体 π 轨道也已是 h 的本征函数，而上述需对角化的 T_{1u} 型矩阵可化为 2×2、T_{2g} 型矩阵可化为 1×1 的。这种只考虑 σ 键所得到的正八面体分子轨道表示在图 7.23 中。

设配位离子是满壳层的，则在各自的 σ 轨道中原已有 2 个自旋取向相反的电子，6 个配位离子的这种 12 个电子正好填满成键分子轨道 a_{1g}^b，t_{1u}^b 和 e_g^b。于是，中心离子的 d 电子则填充非键(π 键)t_{2g} 轨道和反键的 e_g^* 轨道，前述晶场能级分裂 $\Delta=10D_q$ 在此表现为反键的 e_g^* 轨道和非键的 t_{2g} 轨道的能量差。

在实际的近似计算中，确定 h 的近似形式、选择各原子轨道的径向函数，计算 h 的矩阵元时所涉及的多中心积分等，都不是容易的事。因此，存在各种不同的近似方法。

D.E.Ellis 等[31] 在以局域密度泛函理论为基础的 $X_\alpha-$ 从头计算方法中，发展了离散变分 $DV-X_\alpha$ (discrete variational $-X_\alpha$) 自洽从头计算法，可用于计算分子或原子簇的单电子谱，并且就用的是本节所述的 LCAO 分子轨道理论框架。作者等用他的程序计算过 Al_2O_3 和红宝石(Al_2O_3:Cr^{3+})的单电子谱[32]。

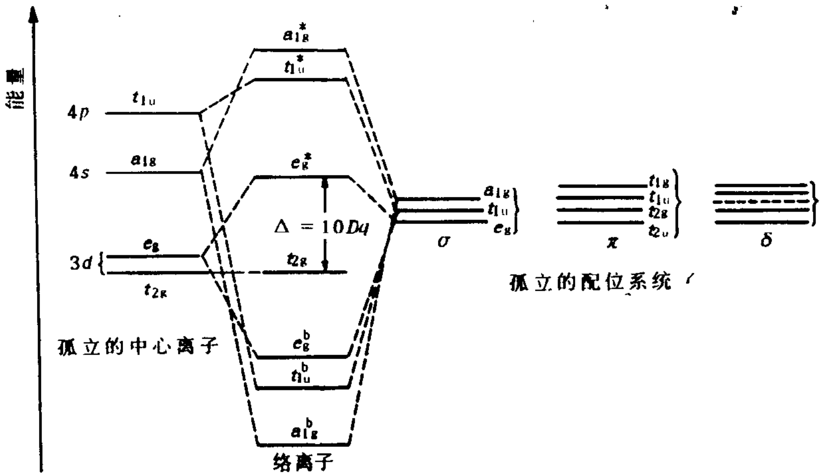


图 7.23 正八面体络离子中配位体σ轨道和中心离子态的耦合

三、分子轨道理论中的价电子库仑作用参量

前述 t_{2g} 和 e_g^* 分子轨道被中心离子的 d 电子填充后，对于给定的配位场组态 $(t_2^m e^{N-m})$（略去了 e_g^* 的 * 及宇称下标 g，下同），络离子的能量状态还会因为 N 个价电子间库仑作用 H_Q 而分为不同的谱项 $^{2S+1}\Gamma$。在价电子波函的"d 轨近似"下，这种作用在任意对称的晶场中均近似由 3 个参量(A，B，C)决定。但是，在分子轨道理论中，它的数目应由具体的络离子对称群决定。例如在立方场中，组态 $(t_2^m e^{N-m})$ 的库仑作用参量就应有 10 个，讨论如下。

用 μ，ν，λ，τ 表示 t_2 或 e 型的分子轨函（取为实函数），将库仑作用矩阵元 $\langle\mu_1\nu_2|1/r_{12}|\lambda_1\tau_2\rangle$ 简写为 $(\mu\lambda,\nu\tau)$，则有

$$(\mu\lambda,\nu\tau)=(\lambda\mu,\nu\tau)=(\mu\lambda,\tau\nu)=(\nu\tau,\mu\lambda)$$

所以这种矩阵元只依赖于发生相互作用的两个电子各自所占据的(次序无关)“轨函对”$(\mu\lambda)$和$(\nu\tau)$。当μ和λ属同一种不可约表示Γ时,$(\mu\lambda)$属直乘表示Γ^2的基。因为即使$\mu\neq\lambda$时“轨函对”$(\mu\lambda)$和$(\lambda\mu)$也给出相等的H_Q矩阵元,故H_Q矩阵元只涉及属交换对称直乘积$[\Gamma^2]_S$的基[参看式(2.169)]。于是,上述被一个电子占据的“轨函对”只有$[e^2]_S$,$[t_2e]$,$[t_2^2]_S$3种,群O_h的元素不能在它们之间建立联系。再考虑到相互作用矩阵元对电子下标1和2的交换不变,故矩阵元$(\mu\lambda,\nu\tau)$共有6组,如表7.6所示。

表7.6 立方场中库仑作用参量数

矩阵元类型	库仑作用参量数
$[e^2]_S\cdot[e^2]_S$	2
$[t_2e]\cdot[e^2]_S$	0
$[t_2^2]_S\cdot[e^2]_S$	2
$[t_2e]\cdot[t_2e]$	2
$[t_2^2]_S\cdot[t_2e]$	1
$[t_2^2]_S\cdot[t_2^2]_S$	3

$1/r_{12}$对于任意旋转都是不变的,是群O_h的A_1型基。所以,每组矩阵元包括的独立参量个数就是该组表示直乘约化后包含A_1的次数[参看式(4.39)及有关式(2.85)的讨论]。例如

$$[e^2]_S\cdot[e^2]_S=[A_1\oplus E][A_1\oplus E]=A_1\oplus E\oplus E\oplus A_1\oplus A_2\oplus E$$

包含A_1两次,故含两个独立参量。参考表7.7就可作出各组的独立参量个数。参量数列于表7.6中,一共10个。用这种方法,在

采用“d 轨近似”的晶场理论中，库仑矩阵元只有群 $SO(3)$ 不可约表示 D^l 的下述直乘

$$[D^2D^2]_s \cdot [D^2D^2]_s = [D^0 \oplus D^2 \oplus D^4] \cdot [D^0 \oplus D^2 \oplus D^4]$$

一组，直乘后包含

$$D^0D^0 \oplus D^2D^2 \oplus D^4D^4 \supset 3D^0$$

从而只有 3 个独立参量。

表 7.7 群 O^* 不可约表示 Γ 的对称化乘积 $[\Gamma^2]_s$ 和反对称化乘积 $[\Gamma^2]_A$

Γ	$[\Gamma^2]_s$	$[\Gamma^2]_A$
A_1	A_1	—
A_2	A_1	—
E	$A_1 \oplus E$	A_2
T_1	$A_1 \oplus E \oplus T_2$	T_1
T_2	$A_1 \oplus E \oplus T_2$	T_1
E'	T_1	A_1
E''	T_1	A_1
U'	$A_2 \oplus 2T_1 + T_2$	$A_1 \oplus E \oplus T_2$

Griffith 的书[12] 上，表 A26 给出了所有库仑作用矩阵元 $(\mu\lambda, \nu\tau)$ 用这 10 个参量 $(a, b, c \cdots j)$ 表示的关系式[以及“d 轨近似”下退化为 (A, B, C) 线性组合的表示]。例如，$[e^2]_S \cdot [e^2]_S$ 的 $3\times3=9$ 个矩阵元都是两个参量 e 和 f 的线性组合。

杨金龙和作者等[33] 曾延伸 $DV-X_\alpha$ 单电子能谱程序，算出立方场中这 10 个参量，并设法求出上述定义的 D_q 值，从而算出相应

材料的分子轨道理论中$(3d)^3$，$(3d)^5$和$(3d)^8$诸多重项$^{2S+1}\Gamma$的能谱。

习　　题

1. 证明：

(1) $(3d)^2$组态的光谱项^3F在群O_h中分裂成$^3T_{1g}$、$^3T_{2g}$、$^3A_{2g}$三个晶场谱项。

(2) 上述$^3T_{1g}$和$^3T_{2g}$谱项在群D_{4h}中再分裂成$(^3A_{2g}+{}^3E_g)$和$(^3B_{2g}+{}^3E_g)$诸谱项。

2. 铈离子Ce^{3+}有一个$4f$价电子。不计旋轨耦合能时，其基项^2F在八面体场中分裂为几个能级？计入旋轨耦合能时又如何？

3. 两电子组态$(3p)^1(3d)^1$在中心对称场和C_{3v}对称场中分别有哪些能级？

4. $(4f)^2$电子组态在D_{4h}晶场中各谱项能量包括哪些参数？这些参数的意义各如何？

5. 在前述题1(2)中的D_{4h}电子谱项$^3A_{2g}$和$^3B_{2g}$之间，按D_{4h}的哪种不可约表示变换的单个声子可伴随诱导出Z方向偏振光的电偶跃迁$^3A_{2g}\rightarrow{}^3B_{2g}$？[已知$O_h$型络离子的振动模式有$A_{1g}$、$E_g$、$T_{1u}$、$T_{1u}$、$T_{2g}$、$T_{2u}$共6个；讨论时不计旋轨耦合]

第八章　晶体的对称性和空间群

固体物理或结晶化学中都会讲到晶体的对称性和空间群，但所讲内容常嫌不够。对所有空间群作展开叙述，在此也不可能。现根据作者在工作中的体会，将这个介于物理学和结晶学之间领域的一些内容汇成一章于此，期望对有关读者有所帮助。

第一节　晶格的对称操作

一、晶格矢和原胞

(1)晶体微观结构(晶格)最基本的特征是组成晶体的原子在三维空间排列的周期性，亦即，晶体中任意一点 $\vec{x}$ 和点

$$\vec{x}' = \hat{T}(\vec{l})\vec{x} = \vec{x} + \vec{l} \tag{8.1}$$

的环境完全一样，式中 $\hat{T}(\vec{l})$ 是平移一个矢量 $\vec{l}$ 的操作，$\vec{l}$ 称为晶格矢量。

(2)对于给定的晶体，总可以找到一组三个不共面的原始晶格基矢 $\vec{a}_1$，$\vec{a}_2$ 和 $\vec{a}_3$，使一切晶格矢量 $\vec{l}$ 都可表为它们的整数线性组合：

$$\vec{l} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 = \sum_{i=1}^{3} l_i\vec{a}_i \quad (l_i \text{ 为整数}) \tag{8.2}$$

以这三个基矢 $\vec{a}_i$ 为棱的平行六面体称为布拉菲(Bravais)点阵原胞，这种原胞在三维空间的重复无穷排列称为布拉菲点阵。由于每个阵点为八个原胞所共有，故每个原胞含一个阵点。

实际晶体结构可以表示为

晶体结构 = 点阵 + 基元

亦即，点阵的阵点实际为基元，基元可以是一个原子或结构取向确定的原子团。点阵原胞的阵点以实际基元取代后的原胞称为

晶体原胞。

原胞的选择不是唯一的，但其体积和所含顶点数是确定的。这从图 8.1 所示二维情形很易看出。

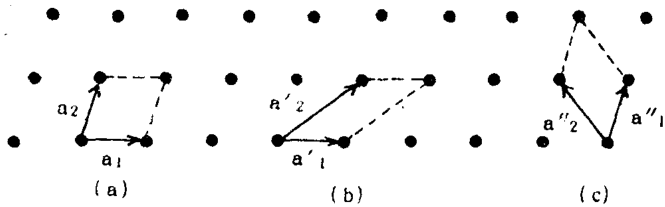


图 8.1 二维斜晶格无穷种原胞中的三种

易证晶格矢 $\vec{l}$ 取式(8.2)一切可能值的 $\hat{T}(\vec{l})$ 的集合构成群，称为晶格平移群 $T_{\vec{l}}$，其性质由 $(\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3)$ 或点阵原胞所确定。

二、晶格对称操作

(1)绝大多数晶体的晶格除有周期平移不变性外，还存在转动，反射以及它们和平移的协同变换的不变性。这些变换称为晶格的对称操作，可一般地表为 $\{\hat{R}|\vec{\tau}\}$ 或 $\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})$，它使晶体中任一点 $\vec{x}$ 变换为：

$$\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})\vec{x}=\hat{R}\vec{x}+\sum_{i=1}^{3}\tau_i\vec{a}_i \tag{8.3}$$

$$=\hat{R}\vec{x}+\sum_{i=1}^{3}(t_i+l_i)\vec{a}_i \tag{8.4}$$

其中：$\hat{R}$ 是对称素通过原点的转动或非真转动(实正交变换)，τ_i 是给定实常数，l_i 是 τ_i 的整数部份：

$$\tau_i=l_i+t_i \tag{8.5}$$

$$0\leqslant t_i<1 \tag{8.6}$$

或写
$$\vec{\tau}=\sum_{i=1}^{3}\tau_i\vec{a}_i$$
$$\vec{t}=\sum_{i=1}^{3}t_i\vec{a}_i \tag{8.7}$$

则
$$\begin{aligned}\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})&=\hat{T}(\vec{\tau})\hat{R}\\&=\hat{T}(\vec{l})\hat{T}(\vec{t})\hat{R}=\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(\vec{t},\hat{R})\end{aligned} \tag{8.8}$$

其中
$$\vec{\tau}=\vec{l}+\vec{t}$$

(2)用作图法易证:两个晶格对称操作的乘积为

$$\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})\hat{g}(\vec{\tau}\,',\hat{R}\,')=\hat{g}(\vec{\tau}+\hat{R}\vec{\tau}\,',\hat{R}\hat{R}\,') \tag{8.9}$$

由此及逆元定义易见

$$\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})^{-1}=\hat{g}(-\hat{R}^{-1}\vec{\tau},\hat{R}^{-1}) \tag{8.10}$$

(3)假设 $\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})$ 和 $\hat{T}(\vec{l})$ 都是晶格对称操作,则

$$\begin{aligned}&\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})^{-1}=\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})\hat{g}(\vec{l}-\hat{R}^{-1}\vec{\tau},\hat{R}^{-1})\\&=\hat{g}(\hat{R}\vec{l},\hat{E})=\hat{T}(\hat{R}\vec{l})\end{aligned} \tag{8.11}$$

也是晶格对称操作,故

$$\vec{l}\,'=\hat{R}\vec{l} \tag{8.12}$$

也是晶格矢量。这个基本的关系,既约束了晶格中允许的操作 $\hat{R}$ 以及 $\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})$ 的种类,也决定了点阵的允许类型等。详见后述。

三、晶体中的点对称操作 $\hat{R}$

(1)矩阵:$\hat{R}$ 是三维实空间的正交变换($\hat{R}^{+}=\hat{R}^{-1}$)。若在正交规一的基矢 $\vec{e}_1,\vec{e}_2$ 和 $\vec{e}_3$ 中写出它的矩阵,则会是实正交矩阵。但

在晶体中，取晶格基矢 $\vec{a}_i$ 为坐标基矢较为方便。$\vec{a}_i$ 一般不是正交归一的，它可用 $\vec{e}_a$ $(a=1,2,3)$ 表为：

$$\vec{a}_i=\sum_{a=1}^{3}\vec{e}_a X_{ai} \quad (\det X\neq 0)\ (i=1,2,3) \tag{8.13}$$

其中 X 是实矩阵。以 $\vec{a}_i$ 为基矢，$\hat{R}$ 的矩阵 $[R]=[R_{ij}]$ 不再是实正交的，其矩阵元 R_{ij} 由下式决定

$$\hat{R}\vec{a}_j=\sum_{i=1}^{3}\vec{a}_i R_{ij} \tag{8.14}$$

为了方便，可用 X 的逆转置矩阵引入一种倒格基矢 $\vec{a}_i{}'$：

$$\vec{a}_i{}'=\sum_{b=1}^{3}(X^{-1})_{ib}\vec{e}_b \quad (\text{因}\det X\neq 0\text{，故 }X^{-1}\text{存在；}i=1,2,3) \tag{8.15}$$

从而内积

$$\begin{aligned}<\vec{a}_i{}',\vec{a}_j> &=\sum_{a,b}(X^{-1})_{ib}X_{aj}<\vec{e}_b,\vec{e}_a>\\ &=\sum_{ab}(X^{-1})_{ib}X_{aj}\delta_{ab}=\sum_{a}(X^{-1})_{ia}X_{aj}=\delta_{ij}\end{aligned} \tag{8.16}$$

同理

$$<\vec{a}_i,\vec{a}_j{}'>=\delta_{ij} \tag{8.16$'$}$$

由式(8.16)及：

$$<\vec{a}_i{}',\vec{a}_j>=<\vec{a}_i{}',\hat{R}^{-1}\hat{R}\vec{a}_j>=<\vec{a}_i{}',\hat{R}^{+}\hat{R}\vec{a}_j>=<\hat{R}\vec{a}_i{}',\hat{R}\vec{a}_j>$$

得：

$$<\hat{R}\vec{a}_i{}',\hat{R}\vec{a}_j>=\delta_{ij} \tag{8.17}$$

由此及式(8.14)、(8.16)$'$可导出：

$$\hat{R}\vec{a}_i{}'=\sum_{j=1}^{3}(R^{-1})_{ij}\,\vec{a}_j{}' \tag{8.18}$$

于是，由式(8.16)加上式(8.14)或(8.18)，$\hat{R}$ 的矩阵元可方便地用下式计算：

$$R_{ij} = \langle \vec{a}_i{}', \hat{R}\vec{a}_j \rangle = \langle \hat{R}^{-1}\vec{a}_i{}', \vec{a}_j \rangle \tag{8.19}$$

并且,实正交算符 $\hat{R}$ 本身可用并矢表示如下

$$\hat{R} = \sum_{ij} R_{ij}\vec{a}_i\,\vec{a}_j{}' = \sum_{ij} (R^{-1})_{ij}\vec{a}_j{}'\vec{a}_i \tag{8.20}$$

因为用这个 $\hat{R}$ 作用到 $\vec{a}_i$ 或 $\vec{a}_i{}'$上(求内积),就分别得到式(8.14)和式(8.18)。

(2)所受限制:由于条件(8.12)及式(8.14),矩阵元 R_{ij} 必须是整数,从而矩阵$[R_{ij}]$ 的迹也必须是整数。由式(3.14)看出,绕 Z 轴转 $\omega = \dfrac{2\pi m}{n}$ 的转动$\hat{c}_n^m$ 的矩阵迹为$(1+2\cos\omega)$,从而非真旋转$\hat{i}\hat{c}_n^m$ 的矩阵迹为$-(1+2\cos\omega)$。绕其它轴作这种角的旋转和它们有相似变换关系,矩阵迹相同。所以$[R_{ij}]$的迹的通式为

$$\pm(1+2\cos\omega), \quad \omega = \frac{2\pi m}{n} \tag{8.21}$$

迹为整数的条件要求

$$\begin{aligned} n &= 1,2,3,4,6 \\ m &= 0,1,2,\cdots n-1 \end{aligned} \tag{8.22}$$

不满足式(8.22)的转动和非真转动 $\hat{R}$ 和晶格的平移对称性是不可能相容的。例如 $n=5$ 的情形就是如此。

(3)国际符号:在规则晶体的对称性理论中惯用一套点对称操作 $\hat{R}$ 的国际符号,它和分子和量子化学中的熊夫利斯符号不同,不是以旋转 $\hat{c}_n$ 和对于对称平面的反射 $\hat{\sigma}$ 为基础,而是以旋转 $\hat{n}$(即 $\hat{c}_n$)和对中心点的反演 $\hat{\bar{1}}$(即 $\hat{i}$)为基础,并写非真旋转$\hat{i}\hat{c}_n$ 为:

$$\hat{i}\hat{c}_n = \hat{\bar{1}}\hat{n} = \hat{n}\hat{\bar{1}} = \hat{\bar{n}} \tag{8.23}$$

于是,对[垂直于二次转轴 2 (或 c_2)的]平面 σ 的反映(射)就是

$$\hat{\bar{2}} = \hat{\bar{1}}\,\hat{2} = \hat{i}\hat{c}_2 = \hat{\sigma} = \hat{s}_1 \tag{8.24}$$

并且这个反射面 σ 就用该面的法线表示，它和二次转轴 2 重合，称为二次非真转轴 $\bar{2}$，也写为 m。

此外，还注意下列符号关系：

$$\hat{\bar{1}}=\hat{i}=\hat{\sigma}_h\hat{c}_2=\hat{s}_2 \tag{8.25}$$

$$\hat{\bar{3}}=\hat{i}\hat{c}_3=\hat{\sigma}_h\hat{c}_6^{\,5}=\hat{s}_6^{\,5}=\hat{s}_6^{\,-1} \tag{8.26}$$

$$\hat{\bar{6}}=\hat{i}\hat{c}_6=\hat{\sigma}_h\hat{c}_3^{\,2}=\hat{s}_3^{\,-1} \tag{8.27}$$

$$\hat{\bar{4}}=\hat{i}\hat{c}_4=\hat{\sigma}_h\hat{c}_4^{\,3}=\hat{s}_4^{\,-1} \tag{8.28}$$

因此：轴 $\underline{\bar{3}}$ 即轴 $\underline{s_6}$，轴 $\underline{\bar{6}}$ 即轴 $\underline{s_3}$；轴 $\underline{\bar{1}}$（反演中心）即轴 $\underline{s_2}$，轴 $\underline{\bar{2}}$（反射面）即轴 $\underline{s_1}$；轴 $\underline{\bar{4}}$ 即轴 $\underline{s_4}$。

第二节　七个晶系—点阵单胞基矢

前节我们讨论了式(8.12)对 $\hat{R}$ 的限制，看到晶格只允许有限几种旋转和非真旋转点对称轴(素)。本节根据晶格具有的点对称轴的集合来划分晶系，这样划分晶系是因为旋转对称性在晶体宏观性质中有直接反映；另方面，由式(8.12)可证明在与对称轴相重合和垂直的方向上存在某些晶格矢量，从而我们可同时讨论七个晶系点阵各自对应的单胞基矢的选取—这种(点阵单胞)基矢间关系本身也可作为晶系的定义。

一、< 定理 >:除一次轴外，沿任一轴方向必有晶格矢量；在垂直于轴的平面内，至少有两个不共线的晶格矢量。

< 证明 >

(1)设轴 $\underline{2}=\underline{c_2}$ 存在：若 $\vec{l}$ 是一晶格矢(注意：其原点可取在轴 $\underline{c_2}$ 上，因晶格矢是自由矢量)，则按式(8.12)，重合于 $\underline{c_2}$ 的 $\vec{l}_{\parallel}=\vec{l}+\hat{c}_2\vec{l}$ 也是晶格矢，垂直于 $\underline{c_2}$ 的 $\vec{l}_{\perp}=\vec{l}-\hat{c}_2\vec{l}$ 也是晶格矢；在 $\vec{l}_{\parallel}$ 和 $\vec{l}_{\perp}$ 决定的平面外，再找一晶格矢 $\vec{l}'$，则 $\vec{l}_{\perp}'=\vec{l}'-\hat{c}_2\vec{l}'$ 也是晶格矢，定理对轴 $\underline{2}$ 成立；由于 $\hat{c}_4^{\,2}=\hat{c}_2$ 和 $\hat{c}_6^{\,3}=\hat{c}_2$，$\hat{s}_4^{\,2}=\hat{c}_2$，故轴 $\underline{4}$ 或 $\underline{\bar{4}}$ 或 $\underline{6}$

本身也是轴 $\underline{2}$，对它们本定理都成立。

(2)设轴 $\overline{\underline{2}}=m=\underline{\sigma}$ 存在：证法同上，只是 $\vec{l}-\hat{\sigma}\vec{l}=\vec{l}_{\parallel}$ 而 $\vec{l}+\hat{\sigma}\vec{l}=\vec{l}_{\perp}$；由于 $\hat{s}_3^{\,3}=\hat{\sigma}_h$，故 $\underline{s_3}=\overline{\underline{6}}$ 也是轴 $\overline{\underline{2}}$，本定理对它亦成立。

(3)设轴 $\underline{3}=c_3$ 存在：若 $\vec{l}$ 是晶格矢，则 $\vec{l}_{\parallel}=\vec{l}+\hat{c}_3\vec{l}+\hat{c}_3^{-1}\vec{l}$，$\vec{l}_{\perp}=\vec{l}-\hat{c}_3\vec{l}$ 和 $\vec{l}_{\perp}'=\vec{l}-\hat{c}_3^{-1}\vec{l}$ 也是晶格矢，故定理对 $\underline{3}$ 成立。由于 $\hat{s}_6^{\,2}=\hat{c}_3$，故 $\underline{s_6}=\overline{\underline{3}}$ 也是轴 $\underline{3}$，故定理对它也成立。

所以，定理对轴 $\underline{n}$ 或 $\overline{\underline{n}}$ $(n=2,3,4,6)$ 均成立。　　　　证毕

二、七个晶系及其点阵单胞基矢

下面分述按点阵所具有的点对称素集合所划分的七个晶系。对于每个晶系，为了充分简洁清晰的反映出该晶系点阵的旋转对称性，通常选择点阵的一种单元，它可以比原胞大，称为单胞。其基矢记为 $\vec{a}$,$\vec{b}$ 和 $\vec{c}$，它们尽可能沿对称轴(特别是高次轴)方向，夹角 α,β,γ 尽量特殊或相关，基矢长度 a,b,c 也尽量相关且在各自方向上是最小晶格矢量。但是，并非一切晶格矢量都能用它们的整数线性组合表达，即单胞可能是有心的复式单胞，比原胞大。本节讨论七个晶系各自所对应的点阵单胞的基矢。在下节将讨论这些点阵单胞的有心化即复式单胞问题，从而找到每种单胞所可能关连的点阵原胞类型。

点阵单胞是平行六面体，其顶点可视为球形阵点，故所有晶系的点阵单胞都有反演中心。可引入反映点阵最高点对称性的点阵(单胞)点群 G_C (作为点阵中对称性最高的点，点阵单胞中心和阵点有相同的点对称性[1])。这种群 G_C 中都含有反演操作 $\hat{i}$。

(1)三斜晶系：只有一次轴 1 (即没有对称轴)，故三斜单胞对称群为 $C_1\times C_i=C_i$，即单胞中对称性最高的点具有这种对称性。

(2)单斜晶系：只有一个轴 2、选轴 2 方向上最小晶格矢为 $\vec{c}$ (或 $\vec{b}$：第二种定向)，垂直于轴 2 平面上的两个最小晶格矢 (平面

---

1) 对三方和六方点阵，这里的单胞中心指的是六棱柱中心．详见后述 5)．

原胞矢)为 $\vec{a}$ 和 $\vec{b}$ (或 $\vec{c}$ 和 $\vec{a}$),于是 $\alpha=\beta=\dfrac{\pi}{2}$ (或 $\alpha=\gamma=\dfrac{\pi}{2}$)。单胞对称群为 $C_2\times C_i=C_{2h}$,包含有 $\sigma_h=\bar{2}$ 对称素。

(3)正交(斜方)晶系:若有两个二次轴相交,其交角为 $\pi/2$,则如式(6.14)所述,必有第三个二次轴和它们都垂直相交。取这三个二次轴方向上最短晶格矢为单胞基矢,则有 $\alpha=\beta=\gamma=\dfrac{\pi}{2}$ 。单胞对称群为 $D_2\times C_i=D_{2h}$。

以上三个晶系没有 2 次以上轴,称低级晶族。

(4)四方晶系:若有四个共面二次轴相交,其交角必为 $\pi/4$,则如式(6.14)所述,在此交点上必有一个四次轴 4 和它们垂直。选轴 4 方向上最短晶格矢为 $\vec{c}$,选一个二次轴方向上的最短晶格矢为 $\vec{a}$,且选 $\vec{b}=\hat{c}_4\vec{a}$,它必和 $\vec{a}$ 等长并夹 $\dfrac{\pi}{2}$ 角。$\vec{a}$ 和 $\vec{b}$ 上的两二次轴 $2c_2'$等价。另一对二次轴 $2c_2''$和它们不等价,但给出的单胞类型同。显然,有 $\alpha=\beta=\gamma=\dfrac{\pi}{2}$ 及 $a=b$。这个单胞对称群为 $D_4\times C_i=D_{4h}$。

(5)三方和六方晶系:若有三个或六个共面二次轴相交,其交角分别为 $\pi/3$ 或 $\pi/6$,在交点上必有一个三次或六次轴与它们垂直。选三次或六次轴方向最短晶格矢为 $\vec{c}$,在二次轴平面上选一个二次轴方向最短晶格矢为 $\vec{a}$,且选 $\vec{b}=\hat{c}_3\vec{a}$,它沿和 $\vec{a}$ 夹 $2\pi/3$ 的另一个二次轴且和 $\vec{a}$ 等长。[注意 $\vec{b}'=\hat{c}_6\vec{a}=(\vec{a}+\vec{b})$ 在 $\hat{c}_3^2\vec{a}=-(\vec{a}+\vec{b})$ 的延线上,$\vec{b}'$长度也等于 $\vec{a}$ 或 $\vec{b}$,并且 $\vec{a}$, $\vec{b}$ 及 $\vec{b}'$三个方向上的二重轴在存在 $\hat{c}_3$ 或 $\hat{c}_6$ 时都是互相等价的,如图 8.2 所示]。再由于这种基矢系使用方便,故对有三个或六个共面二次轴相交的两种情形都可用这种 $a=b\neq c$, $\alpha=\beta=\dfrac{\pi}{2}$, $\gamma=\dfrac{2\pi}{3}$ 的平行六面体作为单胞,并常用三个这样的单胞拼成一个六棱柱来

显示其对称性，如图 8.6 中的六方－P 单胞所示[这习惯上称为六方参考系]。在这样的描述中，三方晶系具有和六方晶系完全相同的单胞(基矢)。从单胞基矢看，两晶系等价了。但下节我们将看到，通过对这种单胞的有心化，可得到一种只有三次轴而无六次轴的、可复制出三方(菱形)点阵的复式六方单胞，它使得三方晶系仍有其独立的意义。那样的三方(菱形)晶系点阵的最高对称点群为 $D_3 \times C_i = D_{3d}$，而 $\vec{c}$ 方向是六次轴时，相应的六方点阵具有 $D_{6h} = D_6 \times C_i$ 的对称性。

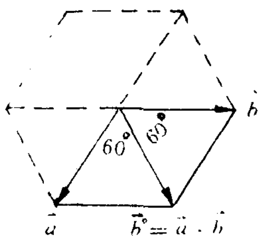


图 8.2 六方坐标系

以上三个晶系各有一个高于二次的高次轴，称为中级晶族。因为 n 最大只允许为 6，故中级晶族已不可能再有其它晶系了。

有多于一个高次轴的晶系称高级晶族，它实际只有一个立方晶系。因为我们在第六章第四节讲过多重主轴点群只有四面体，八面体和立方体，十二面体和二十面体的对称群三种。而前两种属立方晶系，后一种因含五次轴，故在晶体中不存在。

(6)立方晶系：立方晶系的基本要素是有四个三次轴和三个二次轴。可以证明(见[2]的 p.176)，只要同时有两个三次轴存在，其间夹角只能为 109°28′，且由两个三次轴转动的乘积可得到四个对称分布的三次轴和三个二次轴。立方晶系的单胞用立方体为代表，沿三个互相垂直的四次轴方向取最小晶格矢，按右手螺旋方式定为 $\vec{a}$，$\vec{b}$ 和 $\vec{c}$。它们互相相等且垂直，四个三次轴的转动使这三个方向上的基矢轮换，单胞的对称群是 $O \times C_i = O_h$。

表 8.1 中列有这七种晶系的点阵单胞基矢关系的总结。

将这里的六种点阵单胞基矢 $\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$ 去替换式(8.16)中的 $\vec{a}_1$,$\vec{a}_2$,$\vec{a}_3$，则不难求出和 $\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$ 对应的倒格基矢 $\vec{a}'$,$\vec{b}'$,和 $\vec{c}'$。于是，仿照式(8.19)可算出各正交变换 $\hat{R}$ 的矩阵。在[34]的附录 I 中，列出了各晶系允许的所有变换 $\hat{R}$ 的这种矩阵。

第三节　十四种布拉菲点阵—点阵原胞类型

前节按点阵所具有的旋转对称轴引进七种点阵单胞，因而将点阵分成七大晶系。单胞不一定是确定平移对称性的最小平行六面体—点阵原胞。一种点阵单胞可能对应几种点阵原胞；或反过来，几种点阵(原胞)可能具有相同的旋转对称性。本节要指出，通过逐一研究每种单胞可能对应的原胞种类，七种点阵单胞(晶系)总共可对应十四种点阵原胞，即十四种布拉菲点阵或平移群。我们并不逐一这样研究每个晶系，只是举例说明有关的原则和方法。

一、单胞有心化

对给定的点阵单胞，我们来寻找比它小的点阵原胞且要求由之形成的点阵是新型的，但仍具有同种旋转对称性。换言之，就是在 $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ 决定的单胞(初基单胞)对应的点阵中加入更多的阵点，要求新的排列仍是具有平移周期性的点阵，且要求点阵是新型的(即点阵原胞基矢间关系不同于点阵单胞基矢间关系)；但点阵所具旋转对称性不变，即有心化以后的单胞(复式单胞)仍具初基单胞对称群。所以新加的点一定是在原单胞的高对称位置上，例如体心、面心等，这称为单胞有心化。

研究表明，有心化的单胞可以是体心型(Body－Centered，记为 I)，底心或单面心型(Base－Centered，按有心面为 $\vec{b}\vec{c}$ 面、$\vec{c}\vec{a}$ 面、$\vec{a}\,\vec{b}$ 面而分别标为 A、B、C 型)，面心或全面心(Face－Centered，记为 F)及不含心的初基型(Primitive，记为 P)。六方晶系单胞有心化情况略异，在其中特殊位置上加心即得仅有三次轴的菱形晶系，详见下述。

不属上述类型的有心单胞，不能符合有心化要求。例如，双面心(A+B)型不可能形成点阵。如图 8.3 所示，不管如何选取平移

表 8.1 七种晶系

对称条件	晶系	特点	布拉菲点阵类型
$1(E)$或$\bar{1}(i)$	三斜	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	P
$2(C_2)$或$\bar{2}(m)$	单斜	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\pi/2\neq$ γ (第一种定向) $\alpha=\gamma=\pi/2\neq$ β (第二种定向)	P，B P，C
两个 2 次轴或两个镜面	正交	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	P，I F，C，
$4(C_4)$或$\bar{4}(S_4^3)$	四方	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	P，I
$3(C_3)$或$\bar{3}(S_6^5)$	三方	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\pi/2$； $\gamma=2\pi/3$	P
	菱形 I)用菱形轴	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma$	R
	II)用六角轴	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\pi/2$； $\gamma=2\pi/3$	R
$6(C_6)$或$6(S_3^5)$	六方	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\pi/2$； $\gamma=2\pi/3$	P
四个 3 次轴	立方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	P，I， F

菱形：$(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$点有心化的三方单胞——正晶胞

$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3})$点有心化的三方单胞——反晶胞

注：≠ 号应该读为“不一定等于”

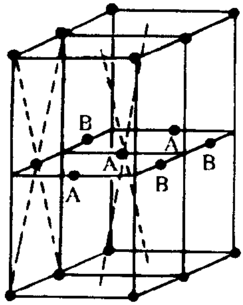
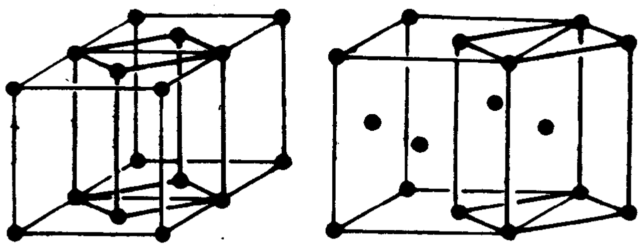


图8.3 一种不可能的点阵有心化方式

矢量，都不能使一切点(例如图中作为虚线交点的两点 A 和 B)具有相同的环境。

并非每个晶系的单胞都有这四种有心化类型。例如，四方晶系不可能有 A 型或 B 型单胞，因为它们都不符合四方条件—若 $\vec{l}$ 是晶格矢，则 $\hat{c}_4\vec{l}$ 也应是晶格矢；C 面心是可能的，但绕 c 轴旋转 45°来看，其原胞就是 P 型四方单胞 (C＝P)，没给出新型单胞，如图 8.4(a)所示；全面心 F 型也等价于体心 I 型(F＝I)，如图 8.4(b)所示。因此，四方晶胞只有 P 和 I 型两种基本类型。和等价类型



(a) P＝C　　(b) F＝I

图 8.4 四方点阵有心化的几种情况

相比，它们都具有尽可能少的阵点数。

二、作为单胞基矢的分数线性组合的晶格矢

1. 从晶格矢量作为单胞基矢的线性组合角度看，单胞有心化即是说单胞基矢的某些分数组合

$$\vec{f}=f_1\vec{a}+f_2\vec{b}+f_3\vec{c} \quad (0\leqslant f_i<1;i=1,2,3) \tag{8.29}$$

也可能是晶格矢量。因为我们在选择晶系的单胞基矢时，所选基矢都是特殊旋转轴方向的最短晶格矢，亦即是该方向的最小平移

周期，故它们的整数线性组合当然是晶格矢；但单胞中可能存在式(8.29)描述的不沿单胞轴方向的晶格矢 $\vec{f}$，晶格对平移矢量 $\vec{f}$ 的变换不变。记这个平移变换为 $\hat{\Gamma}_{\vec{f}}=\hat{\Gamma}_{f_1f_2f_3}$，同时记平移量为点阵单胞基矢 $\vec{a}$，$\vec{b}$ 和 $\vec{c}$ 的一切整数线性组合的平移变换群为 T_c（由晶系决定），则 T_c 为整个平移群 $T_{\vec{l}}$ 的不变子群，陪集由 T_c 和可能的 $\Gamma_{\vec{f}}$ 相乘得到。

上述四种单胞类型对应的 $\Gamma_{\vec{f}}$ 不同，对应四种不同的点阵平移群分解方式：

$$
\begin{aligned}
&(1)\text{P 型}: T_{\vec{l}} = T_c \\
&(2)\text{I 型}: T_{\vec{l}} = T_c\{\hat{E},\hat{\Gamma}_{1/2\ 1/2\ 1/2}\} \\
&(3)\text{A 型}: T_{\vec{l}} = T_c\{\hat{E},\hat{\Gamma}_{0\ 1/2\ 1/2}\} \\
&\quad\ \ \text{B 型}: T_{\vec{l}} = T_c\{\hat{E},\hat{\Gamma}_{1/2\ 0\ 1/2}\} \\
&\quad\ \ \text{C 型}: T_{\vec{l}} = T_c\{\hat{E},\hat{\Gamma}_{1/2\ 1/2\ 0}\} \\
&(4)\text{F 型}: T_{\vec{l}} = T_c\{\hat{E},\hat{\Gamma}_{0\ 1/2\ 1/2},\hat{\Gamma}_{1/2\ 0\ 1/2},\hat{\Gamma}_{1/2\ 1/2\ 0}\}
\end{aligned}
\tag{8.30}
$$

2. 用 $\hat{\Gamma}_f$ 或 $\vec{f}$ 矢量描述单胞有心化方法，也可用来讨论各晶系可能有的单胞类型。例如：

(1)在单斜晶系中，绕 $\vec{c}$ 轴的旋转 $\hat{c}_2$ 或 $\hat{2}$ 按(8.20)可写为

$$
\hat{2}=-\vec{a}\,\vec{a}\,'-\vec{b}\,\vec{b}\,'+\vec{c}\,\vec{c}\,' \quad \text{即}\ \hat{c}_2=\begin{bmatrix}-1 & & \\ & -1 & \\ & & 1\end{bmatrix}
\tag{8.31}
$$

若式(8.29)的 $\vec{f}$ 是晶格矢，则：

$$
\vec{f}+\hat{c}_2\vec{f}=2f_3\vec{c}
$$

$$
\vec{f}-\hat{c}_2\vec{f}=2f_1\vec{a}+2f_2\vec{b}
$$

也应是晶格矢。这就要求 $f_i=0$ 或 $1/2\ (i=1,2,3)$。因而：P 型可能；A 型 $=$ B 型（因 $\vec{a}\ \vec{b}$ 平面内无特殊方向）也可能；但 C 型不可能，因按前节二所述 $\vec{a}$ 和 $\vec{b}$ 是 $\vec{a}\,\vec{b}$ 平面内的原胞基矢，

$\vec{f}=\dfrac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b})$不能是晶格矢；同理，F 型也不可能；I 型的 $\vec{f}=\dfrac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})$可能，但若取 $\vec{a}+\vec{b}=\vec{a}_0$，则 I 型等价于 B 型 =A 型。所以单斜晶系有 P 型和 A 型两种单胞。

(2)正交晶系情况类似，它比单斜晶系多出的绕 $\vec{x}$ 轴的旋转 $\hat{c}_2'$按式(8.20)可写为：

$$\hat{2}'=\vec{a}\,\vec{a}'-\vec{b}\,\vec{b}'-\vec{c}\,\vec{c}'\quad 即\ \hat{c}_2'=\begin{bmatrix}1 & & \\ & -1 & \\ & & -1\end{bmatrix}\tag{8.32}$$

它对 f_i 并没新加什么限制。但按前节二所述，$\vec{a}$ 和 $\vec{b}$ 是 $\vec{a}\ \vec{b}$ 面内两个二次轴方向上的最短晶格矢，不是平面内的原胞基矢，所以 C 型可能，因而 F 型也可能。同时，$\vec{a}+\vec{b}$ 和 $\vec{a}$ (或 $\vec{b}$)方向性质不同，故 I 型不等价于 A(或 B)型。于是，正交晶系单胞有 P，A(或 B，或 C)，F，I 所有四种类型。其中，三个单面心型从点阵单胞角度看是等价的，因为三个方向 $\vec{a}$，$\vec{b}$ 和 $\vec{c}$ 都是二次轴。

三、菱形晶系和单胞

在六方(三方)单胞中的($\dfrac{2}{3}$，$\dfrac{1}{3}$，$\dfrac{1}{3}$)和($\dfrac{1}{3}$，$\dfrac{2}{3}$，$\dfrac{2}{3}$)两个位置上加心。如图 8.5(a)所示，就得到一个新点阵，这点阵是三方菱形的(用 R 表示)，因它在前节二所述的六棱柱中心给出一个菱形六面体原胞。这个菱形原胞的基矢可选为从原点到点 a_r(2/3，1/3，1/3)、b_r(−1/3，1/3，1/3)和 c_r(−1/3，−2/3，1/3)的连线，如图 8.5(b)所示。这样有心化以后，点阵就只有三次对称轴而无 6 次轴了。3 次轴和三个原胞基矢的夹角相等。原胞基矢关系为 $a=b=c$、$\alpha=\beta=\gamma$。菱形单胞就只有这一种 P 型的(即菱形原胞)，它给出一种不同于六方的三方晶系。但实用上也常使用边角关系简单的前述六方参考轴系来描述这种三方菱形点阵，即用

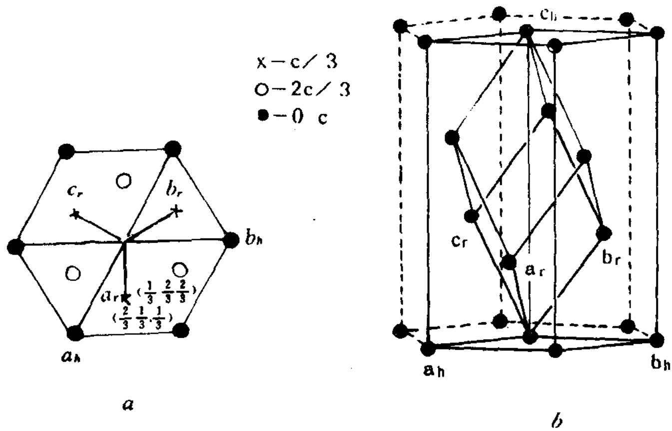


图 8.5　六方、三方和菱形点阵

包含(0,0,0),(2/3,1/3,1/3),(1/3,2/3,2/3)三个阵点的复式六方单胞来复制出这个点阵,所用单胞基矢和六方单胞的基矢同,但单胞有心,其点对称群是 D_{3d} 而不是 D_{6h}。注意六方晶系本身的单胞只有 P 型一种,其中只包含一个阵点(0,0,0)。

四、十四种布拉菲点阵

按上述方法逐一对各晶系单胞研究,可证明七个晶系共有十四种类型复式点阵单胞或点阵原胞,每种(原胞)同时用所属晶系和格子类型(P,I,A 或 B 或 C,F)表征,称为布拉菲格子,如图 8.6 所示。

注意,除上述六方单胞外,每种晶系的各种(复式点阵)单胞具有相同的单胞对称群,有心化并不改变这个对称群。例如正交晶系的 P,I,C,F 四种单胞的对称群都是 D_{2h},即单胞中最少有一个对称性最高的点具有 D_{2h} 对称性。换言之,以此点为不动的原点,群 D_{2h} 的所有操作都能使单胞(因而点阵)变得和原来一样。

不难看出,P 型单胞含阵点数为 1,I 型和 C 型均为 2,F 型为 4。六方单胞描述菱形(R)点阵时,单胞含点阵数为 3。

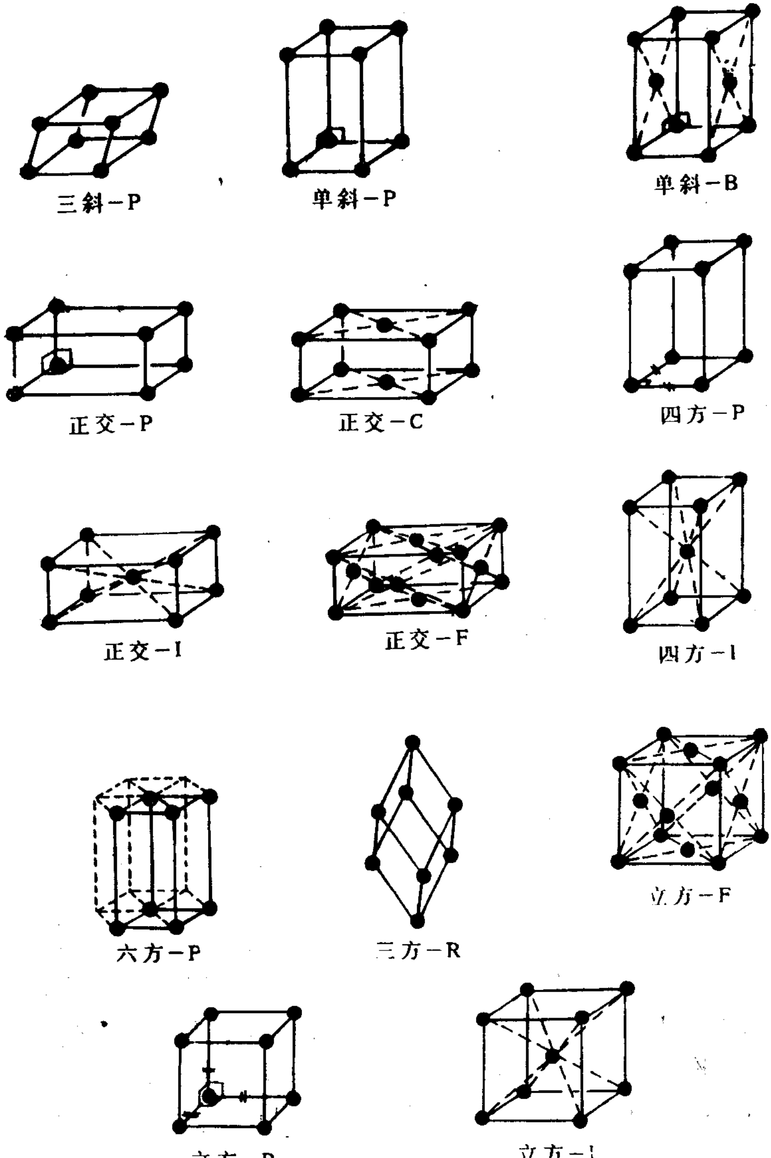


图 8.6　十四种布拉菲点阵

第四节 三十二种晶格对称点群

如第一节所述，实际晶体结构由描述平移对称的点阵和作为实际阵点的基元决定(即由晶体原胞或有心化的晶体单胞决定)，因而晶体(微观结构—晶格)的点群对称性也由点阵和基元共同决定。例如图 8.7 中绕 Z 轴将基元 A(它沿 $\vec{X}$ 和 $\vec{Y}$ 方向各有一个键)转变为 B 的转动 $\hat{R}$，等价于将阵点(基元中心)A 转变为阵点(基元中心)B 的变换加上基元 B 绕自身中心的同种转动 $\hat{R}$。故实际晶体的点对称操作必须既是点阵(单胞)的对称操作，也是基元自身的对称操作。

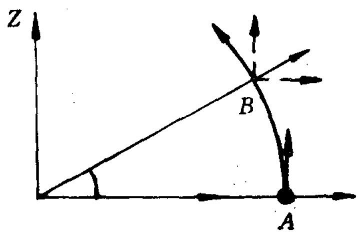


图 8.7 阵点和基元的转动

如果基元的点对称群包含点阵单胞点群，例如设想它是球对称的原子，晶体的对称点群 G(晶格中点对称性最高的点的对称操作群)就是点阵单胞的对称点群 G_c；如果基元的对称点群低于点阵对称点群 G_c，则晶体的对称点群就是基元的对称点群，但此时晶体所属的晶系就是个值得讨论的问题。

一、和晶系相容的晶体(晶格)点群

对于给定的晶系，由其各种点阵原胞决定的平移对称性都和这个点阵的单胞点群 G_c 相容，当阵点被较低对称的基元替换后，也有个平移对称性和基元自身的对称点群(当它小于 G_c 时，它即是晶体单胞的对称点群)相容的问题。例如，单斜 P 型单胞的基本特性是 $\vec{c}$ 轴垂直于 $\vec{a}\ \vec{b}$ 面。因而单胞中心点 0 的对称性是 C_{2h}。若基元本身仅为 c_2 对称，则如图 8.8 所示那样使其二次轴和单胞轴 c_2 平行安置时，它仍能和单斜平移性相容。例如，单胞底面四顶点的基元不仅可通过平移互换，也可通过绕轴 c_2 的旋转互

换。这时晶体结构仍属单斜晶系，但晶体单胞的对称性已是 C_2 而非 C_{2h}。类似地，若基元仅有 C_s 对称（仅只有 $\sigma_h = m = \bar{2}$ 对称面），也属单斜晶系。因而，有时定义只具有轴 2 或/和 $\bar{2}$ 的晶体属单斜晶系。注意，单斜晶系的点阵单胞本身必有轴 2 和 $\bar{2}$，因它总有反演中心 $\bar{1}$，于是与单斜晶系（含 P 和 A 型两种类型单斜晶体单胞，或两种不同的晶体原胞）相容的晶体点群就有 C_2 或 C_s、C_{2h} 三种。若基元的对称性低于群 C_2 或 C_s，即使点阵单胞平移基矢 $\vec{c}$ 垂直于 $\vec{a}$ $\vec{b}$ 面而为单斜胞，晶体仍不属单斜而属三斜系，因为晶体单胞不具有单斜性。这时，点阵单胞基矢的单斜关系视为"偶然简并"。基元的点群对称和点阵的点群对称相容不仅是个几何问题，而且是个涉及作用力对称性的物理问题。在实际晶体中，这两种对称性都是一致、相容的。但并不绝对排斥一种对称性在测量结果中显得较高的偶然情况。

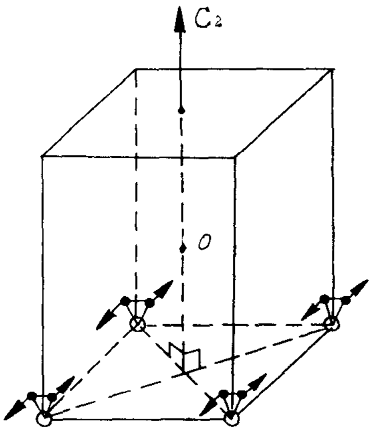


图 8.8 平移和旋转对称性的相容关系

其它晶系的讨论类似。

二、分属七个晶系的三十二个晶体点群

仿照一中的讨论，各晶系所容的晶体点群 G 列在表 8.2 中[1)]。从所容的晶体点群看，七个晶系可总结为：

1. 三斜：只有一次轴、最低晶体点群为 C_1、最高点群为 $C_i = C_1 \times C_i$。

1）各晶系所容的结晶点群 G_0（G_0 的定义参见第六节）也如该表所列。例子可参看第九节中的金刚石和 ZnS 晶体。

表 8.2 分属7晶系的 32 晶体点群

熊夫利斯符号	国际符号	完全的国际符号	对称操作	空间群
三斜 P				
C_1	1	1	E	1
$S_2(C_i)$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$E\ \ i$	2
单斜 PB				
C_2	2	2	$E\ \ C_2$	3－5
$C_{1h}(C_s)$	m	m	$E\ \ \sigma_h$	6－9
C_{2h}	$2/m$	$\frac{2}{m}$	$E\ \ C_2\ \ i\ \ \sigma_h$	10－15
正交 PCIF				
$D_2(V)$	222	222	$E\ \ C_2\ \ C_2'\ \ C_2''$	16－24
C_{2v}	$mm2$	$mm2$	$E\ \ C_2\ \ \sigma_v\ \ \sigma_v'$	25－46
$D_{2h}(V_h)$	mmm	$\frac{222}{mmm}$	$E\ \ C_2\ \ C_2'C_2''\ i\ \ \sigma_h\ \ \sigma_v\ \ 6_v'$	47－74
四方 P、I				
C_4	4	4	$E\ \ 2C_4\ \ C_2$	75－80
S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$	$E\ \ 2S_4\ \ C_2$	81－82
C_{4h}	$4/m$	$\frac{4}{m}$	$E\ \ 2C_4\ \ C_2\ \ i\ \ 2S_4\ \ \sigma_h$	83－88
D_4	422	422	$E\ \ 2C_4\ \ C_2\ \ 2C_2'\ \ 2C_2''$	89－98
C_{4v}	$4mm$	$4mm$	$E\ \ 2C_4\ \ C_2\ \ 2\sigma_v\ \ 2\sigma_d$	99－110
*$D_{2d}(V_d)$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	$E\ \ C_2\ \ 2C_2'\ 2\sigma_d\ \ 2S_4$	111－122
D_{4h}	$4/mmm$	$\frac{422}{mmm}$	$E\ 2C_4\ C_2\ 2C_2'2C_2''\ i\ 2S_4\ \sigma_h\ 2\sigma_v\ 2\sigma_d$	123－142
三方 菱形R				
C_3	3	3	$E\ \ 2C_3$	143－146
$S_6(C_{3i})$	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$E\ \ 2C_3\ \ i\ \ 2S_6$	147－148
*D_3	32	32	$E\ \ 2C_3\ \ 3C_2'$	149－155
*C_{3v}	$3m$	$3m$	$E\ \ 2C_3\ \ 3\sigma_v$	156－161
*D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{3}\frac{2}{m}$	$E\ \ 2C_3\ \ 3C_2'\ i\ \ 2S_6\ \ 3\sigma_d$	162－167

续　表 8.2

六方　P				
C_6	6	6	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2$	168－173
C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$	$E\ 2C_3\ \sigma_h\ 2S_3$	174
C_{6h}	$6m$	$\frac{6}{m}$	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ i\ 2S_3\ 2S_6\ \sigma_h$	175－176
D_6	622	622	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ 3C_2'\ 3C_2''$	177－182
C_{6v}	$6mm$	$6mm$	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ 3\sigma_v\ 3\sigma_d$	183－186
*D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	$E\ 2C_3\ 3C_2\ \sigma_h\ 2S_3\ 3\sigma_v$	187－190
D_{6h}	$6/mmm$	$\frac{6}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ 3C_2'\ 3C_2''\ i\ 2S_3\ 2S_6\ \sigma_h\ 3\sigma_v\ 3\sigma_d$	191－194
立方　PIF				
T	23	23	$E\ 8C_3\ 3C_2$	195－199
T_h	$m3$	$\frac{2}{m}\ \bar{3}$	$E\ 8C_3\ 3C_2\ i\ 8S_6\ 3\sigma_h$	200－206
O	432	432	$E\ 8C_3\ 3C_2\ 6C_2\ 6C_4$	207－214
T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	$E\ 8C_3\ 3C_2\ 6\sigma_d\ 6S_4$	215－220
O_h	$m3m$	$\frac{4}{m}\ \bar{3}\ \frac{2}{m}$	$E\ 8C_3\ 3C_2\ 6C_2\ 6C_4\ i\ 8S_6\ 3\sigma_h\ 6\sigma_d\ 6S_4$	221－230

* 点群对称素相对于布拉非点阵单胞轴有两种可能取向。

Δ 点群C_{2v}的对称素对于布拉非点阵原胞轴有两种可能取向，即点群 C_{2v} 和 C 型、A 型正交单胞均相容且生成不等价的点式空间群。

注：每晶系中：最下面的点群阶数最高，是该晶系点阵单胞的对称群；最上面的 1 或 2 个点群的阶数最低，常用以定义该晶系。

最后一栏：所列序号的空间群（对平移子群）的商群同构于该行的点群—结晶点群 G_0 或点式空间群时的晶体点群 G，参考式(8.55)和(8.52)。

2. 单斜：只有一个二次轴。最低点群为 C_2 或 C_s，最高点群为 $C_{2h}=C_2\times C_i$。

3. 正交：有三个互相垂直的二次轴。最低点群为 D_2，最高点群为 $D_{2h}=D_2\times C_i$。

4. 四方：唯一的高次轴为四次轴。最低点群为 C_4 或 S_4，最高点群为 $D_{4h}=D_4\times C_i$。

5.（三方）菱形：唯一的高次轴为三次轴。最低点群为 C_3，最高点群为 $D_{3d}=D_3\times C_i$。

6. 六方：唯一的高次轴为六次轴。最低点群为 C_6 或 C_{3h}，最高点群为 $D_{6h}=D_6\times C_i$。

7. 立方：有四个三次轴。最低点群为 T，最高点群为 $O_h=O\times C_i$。

其次，我们注意，各晶系所含的几种复式（布拉菲）点阵单胞所容的晶体点群是完全一样的（当然，用六　复式单胞描述菱形点阵的情形除外）。仅当正交晶系的晶体点群为 C_{2v} 时，Z 为特殊方向，A 型单胞和 C 型不等价，多一种组合。但作为布拉菲点阵单胞仍算一种，因点阵单胞的点群是 D_{2h}，三方向等价。

三、三十二类晶体点群的国际符号

表 8.2 中还对应列出了晶体学中通用的点群国际符号和完全的国际符号。这些符号是点群中基本对称素的国际符号。要理解这些符号，除注意第一节中所述对称素国际符号（略去了代表轴的数字 $\underline{n}$ 下的一横；用 n/m 表示同一方向上的轴 $\underline{n}$ 和轴 $m=\underline{\overline{2}}$，后者即垂直于 $\underline{n}$ 的 $\underline{\sigma}$）外，还须知道各符号顺序的含意，如表 8.3 所示。可以这样理解确定这种顺序的理由以便于记忆：

1. 低级晶族：对三斜和单斜，只列出唯一低次轴方向的轴；对正交，则顺序列出沿 $\vec{a}$，$\vec{b}$ 和 $\vec{c}$ 方向的二次轴。

2. 中级晶族：首先列出沿 $\vec{c}$ 方向的高次轴，其次列出 $\vec{a}$ 方向的轴（这也等于列出了等价 $\vec{b}$ 方向的轴），最后列出不等价的第三个方向的轴＿ 对四方是 $\vec{a}+\vec{b}$；而对三方和六方，因 $(\vec{a}+\vec{b})$ 也等价于 $\vec{a}$（或 $\vec{b}$），故列出的是垂直于 $\vec{a}$（或 $\vec{b}$ 或 $\vec{a}+\vec{b}$）的 $2\vec{a}+\vec{b}$ 方向的轴（属三方系的点群，第三个位置空着，但此系的空间群一般在这位置上有符号）。

表 8.3 点群和空间群国际符号中的顺序

晶系	在国际符号中的位置		
	1	2	3
三斜	只用一个符号		
单斜	第一种定向:$\vec{c}$轴是唯一轴 第二种定向:$\vec{b}$轴是唯一轴		
正交	2 或 $\bar{2}$ 沿 $\vec{a}$	2 或 $\bar{2}$ 沿 $\vec{b}$	2 或 $\bar{2}$ 沿 $\vec{c}$
四方	4 或 $\bar{4}$ 沿 $\vec{c}$	2 或 $\bar{2}$ 沿 $\vec{a}$ 和 $\vec{b}$	2 或 $\bar{2}$ 沿[110] 和[1$\bar{1}$0]
三方	3 或 $\bar{3}$ 沿 $\vec{c}$	2 或 $\bar{2}$ 沿 $\vec{a}$、$\vec{b}$ 和[110]	2 或 $\bar{2}$ 垂直于 $\vec{a}$、$\vec{b}$和[110]
六方	6 或 $\bar{6}$ 沿 $\vec{c}$	2 或 $\bar{2}$ 沿 $\vec{a}$、$\vec{b}$ 和[110]	2 或 $\bar{2}$ 垂直于 $\vec{a}$、$\vec{b}$ 和[110]
立方	4、$\bar{4}$、2 或 $\bar{2}$ 沿 $\vec{a}$、$\vec{b}$ 和 $\vec{c}$	3 或 $\bar{3}$ 沿 <111>	2 或 $\bar{2}$ 沿 <110>

注:$\bar{2}$ 与垂直于 $\bar{2}$ 轴的镜面 m 等价。

3. 高级晶族(立方晶系):首先列出点阵单胞基矢 $\vec{a}$(等价于 $\vec{b}$ 或 $\vec{c}$)方向上的轴,因 4 次轴存在时是沿此方向;其次列出 $\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}$ 方向上的三次轴,最后列沿不等价的第三个方向 $\vec{a}+\vec{b}$ 的二次轴。

记住这些顺序,不仅对理解点群,而且对理解空间群的国际符号都大有帮助。

第五节 晶格的封闭和非封闭对称操作

前面几节所涉及的旋转和非真旋转都能保持最少一个点不动,称为点对称操作。当原点被取为这种不动点时,点对称操作写为 $\hat{g}(0,\hat{R})=\hat{R}$ 即写为保持矢径长度不变的实正交变换。本节要指出,当原点不是选在不动点时,它们一般要写为 $\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{R}')$,$\hat{R}'$为相对于通过原点的轴的、和 $\hat{R}$ 相似的实正交变换,但它满足

$$\{\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{R}')\}^m=\hat{E} \tag{8.33}$$

式中 m 为正整数，称为封闭变换。封闭变换必存在变换不变的点一对称中心；另方面，晶格的基本对称操作中，一般还存在不满足式(8.33)的 $\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$，称为非封闭变换或开变换。开变换不存在对称中心(因而也称非点操作)，但存在螺旋轴($\hat{R}=\hat{n}$)和滑移面($\hat{R}=\hat{\bar{2}}$)。以螺旋轴和滑移面上的点作为原点，螺旋操作可写为 $\hat{g}(l\vec{a}_{\parallel}/n,\hat{n})$，滑移操作可写为 $\hat{g}(\vec{a}_{\perp}/2,\hat{\bar{2}})$，其中 $\vec{a}_{\parallel}$ 和 $\vec{a}_{\perp}$ 分别为平行于轴 $\underline{n}$ 方向和垂直于轴 $\underline{\bar{2}}$ 方向的最短晶格矢，而 $n=2,3,4,6$，$l=1,2,3,\cdots n-1$。

一、晶格基本对称操作的平移矢量 $\vec{t}$ 所满足的条件

如式(8.8)所述，除了晶格矢平移外，晶体的基本对称操作写为 $\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$，其中 $\vec{t}$ 的分量 t_i 满足式(8.6)，现在讨论 $\vec{t}$ 须满足的条件。

首先注意 $\hat{R}=\hat{n}$ 或 $\hat{\bar{n}}$ $(n=1,2,3,4,6)$ 都是循环点群元素，即满足

$$\hat{R}^m=\hat{E} \tag{8.34}$$

式中 m 为某个正整数，因 $\hat{R}$ 而异。所以由式(8.9)有

$$[\hat{g}(\vec{t},\hat{R})]^m=\hat{g}(\{\hat{R}\}\vec{t},\hat{R}^m)=\hat{g}(\{\hat{R}\}\vec{t},\hat{E})=\hat{T}(\{\hat{R}\}\vec{t}) \tag{8.35}$$

其中

$$\{\hat{R}\}=\hat{R}+\hat{R}^2+\hat{R}^3+\cdots+\hat{R}^m \tag{8.36}$$

由于 $\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$ 是晶格对称操作，故式(8.35)右端的纯平移 $\hat{T}(\{\hat{R}\}\vec{t})$ 也是对称操作，即要求 $\{\hat{R}\}\vec{t}$ 是晶格矢：

$$\{\hat{R}\}\vec{t}=\vec{l} \qquad (0\leqslant t_i<1) \tag{8.37}$$

由之可得出对 $\vec{t}$ 的限制，具体对各种 $\hat{R}$ 讨论如下：

1. $\hat{R}=\hat{1}=\hat{C}_1=\hat{E}$

$$\{\hat{E}\}=\hat{E} \tag{8.38}$$

由限制(8.37)得$\{\hat{E}\}\vec{t}=\vec{t}=0$ (8.39)

2. $\hat{R}=\hat{n}=\hat{C}_n \quad (n\neq 1)$

可用轴 $\underline{n}$ 上单位矢 $\vec{n}$ 形成的并矢 $\vec{n}\,\vec{n}$ 来表示绕 n 的旋转(和非真旋转):

$$\{\hat{C}_n\}=n\,\vec{n}\,\vec{n} \quad (\text{此处数字}n\text{示}n\text{倍}) \tag{8.40}$$

这是因为以内积表示算符对矢量的作用时,

$$\begin{aligned}
&\{\hat{C}_n\}\vec{n}=n\,\vec{n} \\
&\{\hat{C}_n\}\vec{t}=n\,\vec{n}\,(\vec{n},\vec{t}\,)=n\vec{t}_{\parallel} \qquad (\vec{t}_{\parallel}\ \text{平行于}\ \vec{n}) \\
&\{\hat{C}_n\}\vec{t}_{\perp}=0 \qquad\qquad\qquad\quad (\vec{t}_{\perp}\text{垂直于}\,\vec{n})
\end{aligned} \tag{8.41}$$

都给出正确的关系。将式(8.41)代入式(8.37)得到对 $\vec{t}_{\parallel}$ 的限制

$$\vec{t}_{\parallel}=l\vec{a}_{\parallel}/n \quad (0\leqslant l<n) \tag{8.42}$$

其中 $\vec{a}_{\parallel}$ 为轴 $\underline{n}$ 方向最短晶格矢。

3. $\hat{R}=\hat{\bar{2}}=\hat{S}_1=\hat{\sigma}$

因为 $\quad \hat{\sigma}\vec{X}=\vec{X}-2\vec{X}_{\parallel}$, $\hat{\sigma}\,\vec{X}_{\perp}=\vec{X}_{\perp}$

($\vec{X}_{\parallel}$ 和 $\vec{X}_{\perp}$ 分别平行和垂直于轴 $\underline{\bar{2}}$,即面 σ 的法线)。

故可写 $\quad \hat{\sigma}=\hat{1}-2\,\vec{\bar{2}}\,\vec{\bar{2}}$ (8.43)

从而 $\quad \{\hat{\sigma}\}=\hat{\sigma}+\hat{E}=(\hat{1}-2\,\vec{\bar{2}}\,\vec{\bar{2}})+\hat{1}=2\,(\hat{1}-\vec{\bar{2}}\,\vec{\bar{2}})$

$$\{\hat{\sigma}\}\vec{t}=2\,(\vec{t}-\vec{t}_{\parallel})=2\vec{t}_{\perp} \tag{8.44}$$

代入(8.37)式得对 $\vec{t}_{\perp}$ 的限制:

$$\vec{t}_{\perp}=l\vec{a}_{\perp}/2 \quad (0\leqslant l<2) \tag{8.45}$$

其中 $\vec{a}_{\perp}$ 为垂直于轴 $\underline{2}$ 方向最短晶格矢。

4. $\hat{R}=\hat{\bar{n}} \quad (n \neq 2)$

$$\{\hat{R}\}=0 \tag{8.46}$$

这是因为 $\hat{\bar{n}}=\hat{\bar{1}}$ 时：$\{\hat{\bar{1}}\}\vec{X}=\{\hat{i}+\hat{E}\}\vec{X}=0$

$$\hat{\bar{n}}=\hat{\bar{3}} \text{时}:\{\hat{\bar{3}}\}\vec{X}=\{\hat{S}_6^{-1}+\hat{S}_6^{-2}+\hat{S}_6^{-3}+\hat{S}_6^{-4}+\hat{S}_6^{-5}+\hat{E}\}\vec{X}=0$$

$$\hat{\bar{n}}=\hat{\bar{4}} \text{时}:\{\hat{\bar{4}}\}\vec{X}=\{\hat{S}_4+\hat{S}_4^2+\hat{S}_4^3+\hat{E}\}\vec{X}=0$$

$$\bar{n}=\bar{6} \text{时}:\{\hat{\bar{6}}\}\vec{X}=\{\hat{S}_3^{-1}+\hat{S}_3^{-2}+\hat{S}_3^{-3}+\hat{S}_3^{-4}+\hat{S}_3^{-5}+\hat{E}\}\vec{X}=0$$

式(8.37)成为 $\{\hat{R}\}\vec{t}=0\vec{t}=0$

故对 $\vec{t}$ 无限制。

二、封闭变换和对称中心

由封闭变换的定义式(8.33)和类似于式(8.35)的关系

$$[\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{R}')]^m=\hat{T}(\{\hat{R}'\}\vec{\tau}') \tag{8.35$'$}$$

知封闭变换 $\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{R}')$ 的必充条件是 $\vec{\tau}$ 满足

$$\{\hat{R}'\}\vec{\tau}'=0 \tag{8.47}$$

在下面的逐类讨论中可看到，由此式可证明封闭变换具有变换不变的对称中心点 $\vec{X}_o'$，它满足：

$$\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{R}')\vec{X}_o'-\vec{X}_o'=(\hat{R}'-\hat{E})\vec{X}_o'+\vec{\tau}'=0 \tag{8.48}$$

选择 $\vec{X}_o'$ 作为新原点，即 $\vec{X}_o=0$，则由式(8.48)得 $\vec{\tau}=0$，这时封闭变换

$$\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{R}')\longrightarrow g(0,\hat{R})=\hat{R} \tag{8.49}$$

式中 $\hat{R}$ 的表式和 $\hat{R}$ 同，但它们分别相对于新旧坐标系，即 $\hat{R}$ 的对

称素过新原点，$\hat{R}'$的过旧原点。选新原点后，式(8.47)当然仍然满足。

下面分别就一中四种类型的 $\hat{R}$ 证明相应的对称中心 $\vec{X}_o'$存在并导致式(8.49)：

1. $\hat{R}'=\hat{E}$

由式(8.39)知原坐标系中 $\vec{\tau}'=0$，任何点都可作为 $\vec{X}_o'$满足式(8.48)，是对称中心。

2. $\hat{R}'=\hat{C}_n'\quad(n\neq1)$

由类似(8.41)的关系

$$\{\hat{C}_n\}\vec{\tau}=n\vec{\tau}_{\parallel}' \tag{8.41$'$}$$

及(8.47)，封闭变换的$\vec{\tau}_{\parallel}'$必为0，即$\vec{\tau}'=\vec{\tau}_{\perp}'$；由于$(\hat{R}'-\hat{E})\vec{X}_o'$也垂直于轴$\underline{n}'$，由(8.48)据$\vec{\tau}_{\perp}'$值可解出对称中心在垂直于$\underline{n}'$的方向上的分量$\vec{X}_{o\perp}'$。$\vec{X}_{o\parallel}'$为任意值均可，即通过$\vec{X}_{o\perp}'$平行于$\underline{n}'$的任意点都是对称中心，它就是$\underline{n}$；选$\underline{n}$上任一点为原点，则$\vec{X}_{o\perp}=0$，故$\vec{\tau}=0$。

3. $\hat{R}'=\hat{\sigma}'$

由类似于(8.44)的关系$\{\hat{\sigma}\}\vec{\tau}'=2\vec{\tau}_{\perp}'$及式(8.47)，此时封闭变换的$\vec{\tau}_{\perp}'=0$，即$\vec{\tau}'=\vec{\tau}_{\parallel}'$，垂直于面$\underline{\sigma}'$。由式(8.43)，$(\hat{\sigma}'-\hat{E})\vec{X}_o'=-2\vec{X}_{o\parallel}'$，从而式(8.48)可给出$\vec{X}_{o\parallel}'=\vec{\tau}'/2=\vec{\tau}_{\parallel}'/2$。保持$\vec{X}_{o\parallel}'=\vec{\tau}'/2$，$\vec{X}_{o\perp}'$任意，即垂直于$\underline{2}'$(或即平行于面$\underline{\sigma}'$)的平面上一切点都是对称中心。它们就是对称面$\underline{\sigma}$；将原点取在$\underline{\sigma}$上，亦得$\vec{\tau}=0$。

4. $\hat{R}'=\hat{\bar{n}}'\quad(n\neq2)$

这时，由式(8.46)，式(8.47)对$\vec{\tau}$没有施加限制。总可以根据已知的$\vec{\tau}'$由式(8.48)解出$\vec{X}_o'$，它就是对称中心。选为原点则$\vec{\tau}=0$。

由上述可见，若原点不选在对称中心上，点对称操作也要写成$\vec{\tau}'\neq0$的$\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{R}')$。其中：$\hat{R}'=\hat{C}_n'(n\neq1)$时$\vec{\tau}$必垂直于转轴$\underline{C}_n'$；

$\hat{R}'=\hat{\sigma}$ 时$\vec{\tau}$'必垂直于对称面 σ'。

三、开变换和螺旋轴、滑移面

1. 螺旋轴

由式(8.42)可见，$\hat{R}'=\hat{C}_n'(n\neq 1)$时，$\hat{g}(\vec{t}',\hat{R}')$的 $\vec{t}_\parallel'$除了可取为零、满足(8.33)、为封闭变换外，还可取为轴 $\underline{C}_n'$方向最短晶格矢 $\vec{a}_\parallel'$的 l/n 倍($l=1,2,\cdots n-1$)。$\vec{t}_\parallel'\neq 0$时，由式(8.41)'知式(8.47)已不被满足，不可能有对称中心。再由式(8.35)知式(8.33)不被满足，所以已不是封闭变换而是开变换了。

这种开变换$\hat{g}(\vec{t}',\hat{C}_n')$的$\vec{t}'$不仅含有平行于轴 $\underline{C}_n$ 的不为零的分量 $\vec{t}_\parallel'$，其$\vec{t}_\perp'$分量一般也不为零。仅当像二 2 中所作那样，将原点取在轴 $\underline{C}_n$ 上时，$\vec{t}_\perp$分量才为零，这时可将它写成 $\hat{g}(\vec{t}_\parallel,\hat{C}_n)$，即绕轴 $\underline{C}_n$ 转 $\frac{2\pi}{n}$ 角后再沿轴 $\underline{C}_n$ 方向平移一个矢量 $\vec{t}_\parallel=(l/n)\vec{a}_\parallel$，因而轴上的所有点也平移这个量 $\vec{t}_\parallel$，不过轴本身不变。这就是螺旋操作，它所对应的螺旋轴用国际符号记为$\underline{n_l}$[例见式(8.53)和(8.54)]。不同 l 值所对应的每次操作的平移量$(l/n)\vec{a}_\parallel$ 不同，属不同螺旋轴。n 次轴作为螺旋轴有 $n-1$ 种可能。作为旋转轴的情形对应于式(8.42)中的 $l=0$。

$n=1,2,3,4,6$ 的各种轴 n,n_l 及 $\underline{\bar{n}}$ (除 $\underline{\bar{2}}=m$)的性质以及其图示符号总结在表 8.4 中。

2. 滑移面：由式(8.45)可见，$\hat{R}'=\hat{\sigma}$ 时，$\hat{g}(\vec{t}',\hat{R}')$的 $\vec{t}_\perp'$除了可取为零满足(8.33)、为封闭变换外，还可取为 $\vec{a}_\perp/2$，它是平行于面 $\underline{\sigma}$ 的、沿某个晶格矢方向的最小晶格矢的一半。类似于 1，它也不是封闭变换，没有对称中心。一般言，$\vec{t}$ 还有不为零的、垂直于面 $\underline{\sigma}$ 的分量 $\vec{t}_\parallel'$。仅当原点选在面 $\underline{\sigma}'$上时，才有 $\vec{t}_\parallel=0$，这时它被写成$\hat{g}(\vec{t}_\perp,\hat{\sigma})$，即对面 $\underline{\sigma}$ 反射后再沿平行于面$\underline{\sigma}$的某方向平移 $\vec{a}_\perp/2$，这时面 $\underline{\sigma}$ 上的点都平移 $\vec{a}_\perp/2$，但保持面 $\underline{\sigma}$ 不变。这就是滑移操作，

表 8.4　对称轴符号

符号	对称轴	图示符号	沿轴向的右手螺旋平移特征	符号	对称轴	图示符号	沿轴向的右手螺旋平移特征
1	一次旋转轴	无	无	4	四次旋转轴	◆	无
$\bar{1}$	一个反演轴	○	无	4_1	四次螺旋轴		$\vec{c}/4$
2	二次旋转轴	⬮	无	4_2			$2\vec{c}/4$
		(垂直于纸面)		4_3			$3\vec{c}/4$
		⟶ (平行于纸面)		$\bar{4}$	四次反演轴		无
2_1	二次螺旋轴	⟶ (平行于纸面)	$\vec{a}/2$ 或 $\vec{b}/2$				
			$\vec{c}/2$	6	六次旋转轴	⬢	无
		(垂直于纸面)		6_1	六次螺旋轴		$\vec{c}/6$
		以[illegible]垂直于纸面		6_2			$2\vec{c}/6$
3	三次旋转轴	▲	无	6_3			$3\vec{c}/6$
3_1	三次螺旋轴		$\vec{c}/3$	6_4			$4\vec{c}/6$
3_2			$2\vec{c}/3$	6_5			$5\vec{c}/6$
$\bar{3}$	三次反演轴		无	$\bar{6}$	六次反演轴		无

这时的面 $\underline{\sigma}$ 称为滑移面。依据滑移量 $\vec{a}_{\perp}/2$ 的不同性质，滑移面 $\underline{\sigma}$ 分为轴滑移面(国际符号记为 a,b,c)、对角滑移面(记为 n)、金刚石滑移面(记为 d)几种。

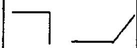
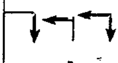
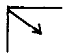
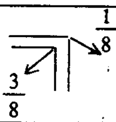
面 $\underline{\sigma}$ 作为反射面和各种滑移面的情况及相应的图示符号总结在表 8.5 中。这个表及表 8.4 的符号对于理解空间群及其符号是很重要的。

金刚石滑移只出现在正交，四方和立方晶系的晶格对称性中，且它总是和 I 型或 F 型单胞相联系的，其滑移量为两个或三个单胞基矢代数和的 1/4。由表 8.5 看出：三个方向合成的 d 滑移 $(\vec{a}\pm\vec{b}\pm\vec{c})/4$ 和 n 滑移 $(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})/2$ 都只出现在四方和立方晶系中。

第六节　空间群和它的点群

讨论了晶格的平移、旋转和非真旋转对称性及其相互关连和

表 8.5　对称面符号

符号	对称面	图示符号		滑移特征
		垂直于投影面	平行于投影面	
m	反映面（镜面）	————————		没有（注，如果平面在 $z=\frac{1}{4}$ 的高度，就在符号旁边标明 $\frac{1}{4}$。）
a，b	轴滑移面	- - - - - - - - - - -		沿[100] 滑移 $\vec{a}/2$，或沿[010]滑移 $\vec{b}/2$；或沿 <100> 滑移。
c		…………	无	沿 z 轴滑移 $\vec{c}/2$，或在菱形轴中沿[111] 滑移 $(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})/2$。
n	对角滑移面（网）	-·-·-·-·-·-		$(\vec{a}+\vec{b})/2$ ，$(\vec{b}+\vec{c})/2$ ，$(\vec{c}+\vec{a})/2$，或 $(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})/2$（四方和立方）。
d	"金刚石"滑移面			$(\vec{a}\pm\vec{b})/4$ 、$(\vec{b}\pm\vec{c})/4$ 、$(\vec{c}\pm\vec{a})/4$ 或 $(\vec{a}\pm\vec{b}\pm\vec{c})/4$（四方或立方）。参阅下面的注。

注：在"金刚石"滑移面中，平移部分是两种可能轴滑移中平移矢量和的一半。第一个图中的箭头表示的是当 z 分量为正时平移的水平分量方向。第二个图中的箭头表示的是滑移中平移的实际方向；与这一滑移面平行，总还有另一个金刚石滑移面，它与第一个滑移面的高度差为 1/4，它的箭头指向单胞面的另一个对角线方向。

制约后，从本节开始讨论这些对称操作的集合，即晶格的各种对称群。

一、空间群

晶格所有对称操作 $\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})$ 的集合称为空间群 S。如第一节所述，在选定的坐标系（原点和点阵原胞基矢 $\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3$）中，$\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})$ 总可写成式(8.8)的形式。读者不难用式(8.9)、(8.10)证明 $\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})$ 的集合确实构成群，满足群的四个条件。

二、平移子群是空间群的不变子群

(1)式(8.8)中的平移晶格矢$\vec{l}$的操作$T(\vec{l})$的全部集合称为平移群$\hat{T}_{\vec{l}}$,已如第一节和第三节所述。

由于平移操作相互对易,故群$T_{\vec{l}}$是阿贝尔群;$T_{\vec{l}}$显然是群S的子群,因它的所有元素

$$\hat{T}(\vec{l})=\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(0,\hat{E}) \tag{8.49}$$

都在群S中;又由式(8.11)和(8.12),任一平移群元$\hat{T}(\vec{l})$在群S中的共轭元素

$$\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})^{-1}=\hat{g}(\hat{R}\vec{l},\hat{E})=\hat{T}(\hat{R}\vec{l})=\hat{T}(\vec{l}\,')$$

都仍是一平移群元,所以群$\hat{T}_{\vec{l}}$是群S的不变子群。

(2)群$T_{\vec{l}}$在群S中的陪集元素写为式(8.8)的形式,所以商群

$$S/T_{\vec{l}}=T_{\vec{l}}\{\hat{g}(0,\hat{E}),\hat{g}(\vec{t}_2,\hat{R}_2),\hat{g}(\vec{t}_3,\hat{R}_3)\cdots\hat{g}(\vec{t}_h,\hat{R}_h)\} \tag{8.50}$$

它的阶数$h\leqslant48$,而平移群的阶数是阿佛加得罗(Avogadro)数N的量级(也可近似的视为无穷),所以商群$S/T_{\vec{l}}$的存在简化了对空间群的研究。一般说来,空间群S的h个基本(操作)元素$\hat{g}(0,\hat{E}),\hat{g}(\vec{t}_2,\hat{R}_2),\cdots\hat{g}(\vec{t}_h,\hat{R}_h)$不一定构成群(例如不一定满足群的封闭性要求),但式(8.50)右端的h个子集作为复元组成了h阶的商群$S/T_{\vec{l}}$,以后将会看到它很有用。

三、空间群的点群

(1)< 定理 > 对于给定的晶格和选定的坐标系,式(8.8)的$\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$中,对每一个$\hat{R}$,$\vec{t}$是唯一确定的。

< 证明 > 设$\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$和$\hat{g}(\vec{t}\,',\hat{R})$都属于$S$,则

$$\hat{g}(\vec{t},\hat{R})^{-1}\hat{g}(\vec{t}\,',\hat{R})=\hat{T}(-\hat{R}^{-1}\vec{t}+\hat{R}^{-1}\vec{t}\,')=\hat{T}[\hat{R}^{-1}(\vec{t}\,'-\vec{t})]$$

应属于S,从而属于$T_{\vec{l}}$。亦即

$$\hat{R}^{-1}(\vec{t}\,'-\vec{t})=\vec{l}$$

或 $$\vec{t}\,'-\vec{t}=\hat{R}\vec{l}=\vec{l}\,' \tag{8.51}$$

为晶格矢。但由于式(8.6)的限制,$\vec{t}\,'-\vec{t}=0$,即$\vec{t}\,'=\vec{t}$。

(2)再考虑到$\hat{g}(\vec{t}_i,\hat{R}_i)$和商群$S/T_{\vec{l}}$的元素$T_{\vec{l}}\hat{g}(\vec{t}_i,\hat{R}_i)$的一一对应,就得到$\hat{R}_i$和$T_{\vec{l}}\hat{g}(\vec{t}_i,\hat{R}_i)$的一一对应。其中,$\hat{R}_1=\hat{E}$和群$T_{\vec{l}}$对应。同时,乘积

$$\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(\vec{t},\hat{R})\cdot\hat{T}(\vec{l}\,')\hat{g}(\vec{t}\,',\hat{R}')=\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(\vec{t}+\hat{R}\vec{l}\,',\hat{R})\hat{g}(\vec{t}\,',\hat{R}')$$

$$=\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(\vec{t}+\hat{R}\vec{l}\,'+\hat{R}\vec{t}\,',\hat{R}\hat{R}')=\hat{T}(\vec{l}+\hat{R}\vec{l}\,')\hat{g}(\vec{t}+\hat{R}\vec{t}\,',\hat{R}\hat{R}')$$

$$\subset T_{\vec{l}}\hat{g}(\vec{t}+\hat{R}\vec{t}\,',\hat{R}\hat{R}')$$

也按同一规律一一对应。所以,h个$\hat{R}_i$形成同构于商群$S/T_{\vec{l}}$的点群G_0,称为空间群的点群或结晶点群。由于前面讨论过的晶体中$\hat{R}$所受的限制(8.22),群G_0也是三十二个晶体点群之一。

< 几点注意 >

(1)点群G_0一般不是空间群S的子群一因为当$\hat{g}(\vec{t}_i,\hat{R}_i)$的$\vec{t}_i$不为零时,$\hat{R}_i$就不是群$S$的元素,即$\hat{R}_i$不是晶格对称操作。

当群G_0是群S的子群时,群S称为点式空间群或简单空间群,或同型(Symmorphic)空间群,共有七十三种;否则,为非点式,或非简单、或非同型(Nonsymmorphic)空间群,共有一百五十七种,详见以下几节。

(2)即使是点式空间群,群S也不是群G_0和群$T_{\vec{l}}$的直乘群一因为旋转和平移一般是不对易的(为半直积)。

(3)结晶点群G_0一般不同于晶体点群G(晶体单胞对称点群),后者的任一元素都是晶格对称操作;群G_0也不同于点阵单胞的对称点群G_C,详见第二节中的讨论。

显然,群G为群G_0的子群(对点式空间群,二者相同);群G也是群G_C的子群(当基元本身的点对称群不低于群G_C时,二者相同);群G_0一般介于群G_C和群G之间。

(4)虽然群 G_0 的有些元素 $\hat{R}_i$ 并不是晶格的对称操作，但是群 G_0 的引入有重要的作用和意义。在表 8.2 中我们已初步看到，二百三十种空间群就是按它们对应的点群 G_0 而分类的，共三十二个晶类；群 G_0 的不可约表示又是准动量 $\vec{k}$(平移群 $T_{\vec{l}}$ 不可约表示标志)为零或某些特殊值时空间群表示的基础，详见下一章；另外，晶体许多宏观物理性质不能显示出 $\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$ 和 $\hat{g}(0,\hat{R})$ 的区别。因为 $\vec{t}$ 只是点阵原胞基矢的分数部份，是微观量，而旋转 $\hat{R}$ 则要涉及晶体内直到宏观距离的所有点，因而能在宏观物理性质上反映出来，晶体宏观物理性质通常都具有不低于群 G_0 所描述的对称性。

第七节　点式空间群

如上节所述，点式空间群 S 的点群 $G_0=$ 晶格点群 $G=\{\hat{E},\hat{R}_2,\hat{R}_3,\cdots\hat{R}_h\}$ 是群 S 的子群，它同构于商群 $S/T_{\vec{l}}$：

$$G=G_0\approx S/T_{\vec{l}}=T_{\vec{l}}\{g(0,\hat{E}),\hat{g}(0,\hat{R}_2),\hat{g}(0,\hat{R}_3),\cdots\hat{g}(0,\hat{R}_h)\}$$

$$=T_{\vec{l}}\{E,\hat{R}_2,\hat{R}_3,\cdots\hat{R}_h\} \tag{8.52}$$

因而，给定一种群 $T_{\vec{l}}$ 和群 $G_0=G$，就给定了一种点式空间群。

群 $T_{\vec{l}}$ 由点阵原胞基矢 $\vec{a}_1,\vec{a}_2$ 和 $\vec{a}_3$ 确定，或按点阵单胞基矢 $\vec{a},\vec{b}$ 和 $\vec{c}$ (其关系确定七个晶系)以及类型(P、I、A 或 B 或 C、F)— 亦即按十四种布拉菲点阵之一确定。现行关于空间群的分类和资料，例如“X射线结晶学国际表”第一卷(以后简称“国际表”)[36] 就是按十四种惯用单胞给出平移群 $T_{\vec{l}}$ 的信息的；点群 G_0 是三十二种点群之一，是用点群国际符号给出的。

点式空间群的国际符号就是点阵单胞类型符号后面加点群 G_0 的国际符号。例如 $Pmm2$、$B2$，分别表示 P 型单胞和点群 $G_0=C_{2v}$、B 型单胞和点群 $G_0=C_2$ 确定的点式空间群。由点群所属晶系(C_{2v} 和 C_2 分属正交和单斜系)及单胞类型立即确定群 $T_{\vec{l}}$

属十四种布拉菲点阵的哪一种。下面举例简述有关问题。

一、具有点式空间群对称的晶格的导出

点群 G_0 现为晶格点群 G，它通常比点阵单胞点群 G_C 低，因而就是基元自身的点群。将基元以合适取向放到对应点阵单胞的阵点上形成晶体单胞，使此单胞具有晶格点群 $G=G_0$ 的对称性，则此种单胞的重复所给出晶格，其对称群 S 就是由点群 G 和点阵原胞基矢 $\vec{a}_1$,$\vec{a}_2$ 和 $\vec{a}_3$ 所决定的点式空间群。

以群 $Pmm2$ 为例，将具有 C_{2v} 对称性的基元放到正交晶系的点阵初基单胞顶点上，并使基元的 3 个轴，即两个镜面 m 的法线和一个轴 $\underline{C}_2$ 沿着点阵单胞的三个互相垂直的基矢 $\vec{a}$、$\vec{b}$ 和 $\vec{c}$，就形成了正确的晶格单胞，它给出的晶格就具有群 $Pmm2$ 的对称性。

二、单胞俯视图和一般等效位置

“国际表”给出了空间群的图示(立方系空间群除外)，即单胞俯视图。群 $Pmm2$ 的俯视图如图 8.9 所示。图中左边画出了单胞

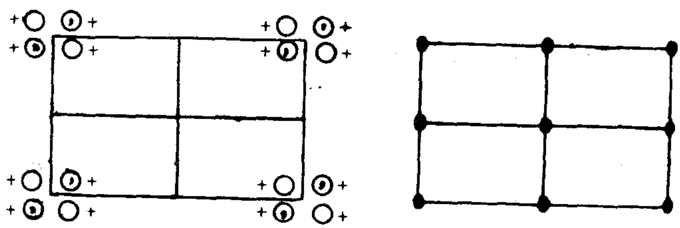


图 8.9 群$Pmm2$ 的俯视图

的轮廓，原点选在左上角，$\vec{a}$ 轴向下，$\vec{b}$ 轴向右，$\vec{c}$ 轴垂直纸面向上。为充分显示群所含的对称操作，首先在原点附近的单胞内选一个一般点(不具有特殊对称素的点)，用圆圈“O”表示其在 $\vec{a}\,\vec{b}$ 面内的位置，旁边附以符号“+”表示它在 $\vec{c}$ 轴上的坐标是 $+Z$，即在纸面上方，高度为 Z (同理，符号“−”表示“$-Z$”，符号“$\frac{1}{2}+$”

表示“$\frac{1}{2}+Z$”等；若一圆圈直接在另一圆圈上方时，二者合用一个由垂直线分开的圆“◐”表示）；然后，将点群 C_{2v} 的四个操作($\hat{E}$，$\hat{C}_2$，$\hat{\sigma}_v$，$\hat{\sigma}_v'$)作用于它，得到原点附近四个“一般等效位置”（点系）。带逗号的圆圈“⊙”表示该点是不带逗号圆圈点的“对形点”（镜像反映点或中心反演点，在此是前者），二者的“手性”不同：一为右手，另一为左手（由此推广：用垂直线分成两半且一个半圆内有逗号的圆圈“◐”表示一对以水平面为镜面的对形点）。最后，用 $\vec{a}\ \vec{b}$ 面内的基本平移操作将这四个位置平移到等价位置。这样，处于单胞平面投影内的四个点就等价于原点附近那四个一般等效位置。

一般等效位置完全地反映了 h 个 $\hat{g}(0,\hat{R}_i)=\hat{R}_i$［在非点式群中是 h 个 $\hat{g}(\hat{t}_i,\hat{R}_i)$］的作用，再加上点阵类型，就完全地确定了空间群。一般等效位置在单胞内的数目，对 P、I 和 A(或 B 或 C)、F 型单胞分别为 h，$2h$，$4h$。菱形 R 点阵用六方单胞描述时为 $3h$。

当然，一般等效位置及其等价位置，也可用矩阵方法得出。例见式(8.53)及(8.54)。

三、对称素配置图和派生的对称操作

(1)图 8.9 的右边是群 $Pmm2$ 的对称素配置图，它是用表 8.4 和 8.5 中的符号表示的。原点有个沿 $\vec{c}$ 轴的轴 2，沿 $\vec{a}$ 和 $\vec{b}$ 各有一个用粗线表示的镜面法线 m；除了由平移 $\vec{a}$，$\vec{b}$ 和 $\vec{a}+\vec{b}$ 得出的等价对称素外，在这些互相等价的二次轴或镜面之间又出现了新的二次轴或镜面。它们是点对称操作和平移操作组合而派生出的对称操作（它们的存在可由图 8.9 左边的“一般等效位置”及其等价位置的分布看出），有时称为非基本操作，在空间群符号上没有直接表示出来。

(2)对于点式空间群，有时点操作和平移操作组合还会派生出非点式操作来。例如群 $B2$，其俯视图和对称素图示于图8.10。

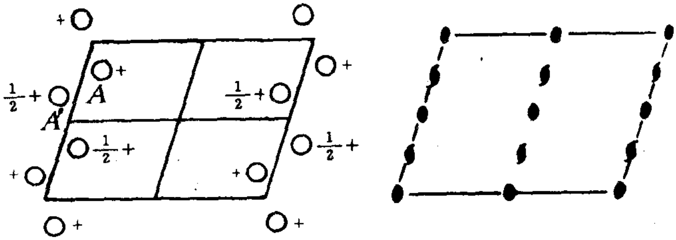


图 8.10　群 $B2$ 的俯视图

由于是 B 型单胞，相对于原点(0,0,0)的两个（群 C_2 的 $h=2$）等效点也被重复到相对于(1/2,0,1/2)的位置，一般等效点数目为 $2h=4$。原点的轴 $\underline{c}_2$ 也等价平移到(1/2,0,0)的位置。但是在(1/4,0,0)处派生出了轴 $\underline{2}_1$，因为这个轴 $\underline{2}_1$ 不在原点，与之相关联的操作写为 $\hat{2}_1=\hat{T}(\vec{t}')\hat{g}(0,\hat{2})$，其中 $\vec{t}'=(1/2,0,1/2)$ 含有不为 0 的 $\vec{t}_\perp'=\vec{a}/2$。此操作联系俯视图中的点 $A(X,Y,Z)$ 和点 $A'(1/2-X,-Y,1/2+Z)$：

$$\begin{bmatrix}1/2-X\\-Y\\1/2+Z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-1&&\\&-1&\\&&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}X\\Y\\Z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}1/2\\0\\1/2\end{bmatrix}\tag{8.53}$$

但若将原点取在(1/4,0,0)的轴 $\underline{2}_1$ 处，这就成为

$$\begin{bmatrix}1/4-X\\-Y\\1/2+Z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-1&&\\&-1&\\&&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}X-1/4\\Y\\Z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\0\\\frac{1}{2}\end{bmatrix}\tag{8.54}$$

即为螺旋操作 $\hat{g}(\vec{c}/2,\hat{2}')$ 的结果。这里：式(8.54)右端第一项中的方阵是写于新坐标系中的，因而代表绕轴 $\underline{2}_1$ 的旋转。这个方阵虽和式(8.53)右端第一项方阵形式一样，但后者是相对于旧坐标

系的，因而代表绕轴 $\underline{2}$（过旧原点）的旋转。式(8.53)右端整个代表原点不在轴上的 $\hat{2}_1$ 操作，如第五节介绍螺旋轴时所述，它写为 $\hat{g}(\vec{t}',\hat{c}_2)$，其中 $\vec{t}'=(\vec{a}+\vec{c})/2$，这里 $\vec{c}/2=\vec{t}_{\parallel}'$ 是螺旋轴 2_1 固有的，而 $\vec{a}/2=\vec{t}_{\perp}'$（等于旧原点和轴 $\underline{2}_1$ 距离的两倍），是由于旧原点不取在轴 $\underline{2}_1$ 上所致。当然，很容易用图示法视察出这个 $\hat{2}_1$ 操作在这两种坐标系中的写法。这里主要用了矩阵方法，以利于理解第五节的讨论。可以看出，用矩阵方法处理复杂问题有其方便之处。

(3) 注意：$\hat{2}_1$ 操作的存在，并不说明群 $B2$ 不是点式空间群。因为 $\vec{t}'=(1/2,0,1/2)$ 是一个点阵原胞基矢，故 $\hat{T}(\vec{t}')$ 是平移群 $T_{\vec{t}}$ 的元素，故而 $\hat{2}_1=\hat{T}(\vec{t}')\hat{g}(\vec{t},\hat{2})$，其中 $\vec{t}=0$，是点式空间群操作。

鉴别点式群还有一个简单方法，即：点式空间群在单胞中至少有一个位置具有与空间群的点群 G_0（在前例中是群 C_2）相同的位置对称性。下节将看到，非点式群确无这种点。

四、七十三种点式空间群

(1) 依上述方法，七个晶系的每种单胞类型都可和该晶系所包容的晶格点群（见表 8.2）相结合。共得六十六种点式空间群，如表 8.6 所列（无星号者）。

(2) 考虑到晶格点群的对称轴相对于点阵单胞基矢 $\vec{a}$，$\vec{b}$ 和 $\vec{c}$ 有时有两种允许取向，就多出了 $P\bar{4}m2$，$I\bar{4}m2$，$P321$，$P31m$，$P\bar{3}m1$ 和 $P\bar{6}2m$ 六种。例如 $P321$ 和属六十六种之一的 $P312$ 都是晶格点群 D_3（国际符号为 32）和三方晶系的 P 型单胞相结合，但 $P321$ 的三个水平二次轴在六方参考轴的 $\vec{a}$，$\vec{b}$ 和 $\vec{a}+\vec{b}$ 三个等价方向，而 $P312$ 的这三个轴都和上述三个方向垂直，即在和 $(2\vec{a}+\vec{b})$ 等价的三个方向上。

(3) 正交晶系的点群 C_{2v}（即群 $mm2$）在和单面心型点阵单胞结合时，原来等价的 A 或 B 或 C 型单胞（具有点群 D_{2h}，亦即群 $m\,m\,m$）的有心面相对于晶格点群 $mm2$ 的轴 $\underline{2}$ 有两种不等价的取向，从而给出 $Cmm2$ 和 $Amm2$ 两种点式空间群：前者的轴 $\underline{2}$ 垂直

于有心面，后者的 $\underline{2}$ 平行于有心面。换言之，现在是晶格点群的轴 $\underline{2}$ 相对于点阵原胞基矢 $\vec{a}_1,\vec{a}_2$ 和 $\vec{a}_3$ 的取向有两种而多出了群 $Amm2$。

所以，点式空间群共七十三种，列于表 8.6 中，其中，上述七种多出的群都以星号注明。

表 8.6 七十三种点式空间群

晶 系	布拉非点阵	空 间 群
三 斜	P	$P1$、$P\bar{1}$
单 斜	P	$P2$ 、Pm 、$P2/m$
	B 或 C	$B2$ 、Bm 、$B2/m$ （第一种定向）
正 交	P	$P222$ 、$Pmm2$ 、$Pmmm$
	C、A 或 B	$C222$ 、$Cmm2$ 、$Amm2$*
	I	$I222$ 、$Imm2$ 、$Immm$
	F	$F222$ 、$Fmm2$ 、$Fmmm$
四 方	P	$P4$、$P\bar{4}$、$P4/m$、$P422$、$P4mm$、$P\bar{4}2m$、$P\bar{4}m2$*、$P4/mmm$
	I	$I4$、$I\bar{4}$、$I4/m$、$I422$、$I4mm$、$I\bar{4}2m$、$I\bar{4}m2$*、$I4/mmm$
立 方	P	$P23$ 、$Pm3$、$P432$ 、$P\bar{4}3m$、$Pm3m$
	I	$I23$、$Im3$、$I432$ 、$I\bar{4}3m$ 、$Im3m$
	F	$F23$、$Fm3$、$F432$ 、$F\bar{4}3m$ 、$Fm3m$
三 方	P	$P3$、$P\bar{3}$、$P312$、$P321$*、$P3m1$、$P31m$*、$P\bar{3}1m$、$P\bar{3}m1$*
（菱 形）	R	$R3$、$R\bar{3}$、$R32$ 、$R3m$ 、$R\bar{3}m$
六 方	P	$P6$、$P\bar{6}$、$P6/m$、$P622$、$P6mm$、$P\bar{6}m2$、$P\bar{6}2m$*、$P6/mmm$

第八节 非点式空间群

非点式空间群 S 的点群 G_0 不是它的子群，晶格点群 G 才是它的子群。但群 G_0 同构于商群 $S/T_{\vec{l}}$：

$$G_0=\{\hat{E},\hat{R}_2,\hat{R}_3,\cdots\hat{R}_h\}\approx S/T_{\vec{l}}=T_{\vec{l}}\{\hat{g}(0,\hat{E}),\hat{g}(\vec{t}_2,\hat{R}_2),$$

$$\hat{g}(\vec{t}_3,\hat{R}_3),\cdots\hat{g}(\vec{t}_h,\hat{R}_h)\} \qquad (8.55)$$

其中的 $\vec{t}_i$，最少有一个不等于零。

一个非点式空间群是由群 $T_{\vec{l}}$（即十四种布拉非点阵之一）和

h 个 $\hat{g}(\vec{t_i},\hat{R}_i)$ 确定的。这 h 个 $\hat{g}(\vec{t_i},\hat{R}_i)$ 作为商群 $S/T_{\vec{l}}$ 的元素(陪集)$T_{\vec{l}}\hat{g}(\vec{t_i},\hat{R}_i)$ 的代表,在上述同构关系中和群 G_0 的 h 个 $\hat{R}_i$ 相对应,所以这 h 个 $\hat{g}(\vec{t_i},\hat{R}_i)$ 称为基本操作。由 h 个 $\hat{R}_i$ 构成的群 G_0 决定群 S 所属的晶类。

非点式群 S 的国际符号表示法也是在有心化格子符号后接上和点群 G_0 国际符号有关的符号—点群 G_0 国际符号中涉及的对称素如果联系于非点式操作(即和此对称素相关的操作 $\hat{R}_i$ 联系着非零的 $\vec{t_i}$),则要以相应的螺旋轴符号 n_l 取代 n,滑移面符号(a,b,c,n,d 中之一)取代 m。因此由非点式群国际符号,将 n_l 换成 n,滑移面符号换成 m,立刻得到群 G_0 符号和对应的点式群符号。

因此,非点式空间群的导出,可以是将一个点式空间群的点群 G_0 中的对称素换成可能的螺旋轴或滑移面,再研究它们和给定的点阵类型结合的结果,排除重复的等价空间群(例如 $Aba2$, $B2cb$, $Cc2a$, $Ac2a$, $Bba2$, $C2cb$ 等的区别仅在于取轴的方法不同,是等价的),最终得到一百五十七种非点式空间群。

下面举例说明一些非点式空间群的有关问题:

一、具有非点式空间群对称性的晶体单胞中点的对称性比群 G_0 低,交于一点的对称轴比对应点式群少:

非点式空间群和点式空间群一个最基本的差别,如前节所述,即其单胞中没有一点具有点群 G_0 这么高的对称性。道理很简单,因为一个点的对称性是由那些能使晶格复原且保持该点不变的点对称操作决定的,这就要排除掉那些以该点为原点所写出的 h 个 $\hat{g}(\vec{t_i},\hat{R}_i)$ 中 $\vec{t_i}$ 不为零的操作,从而从群 G_0 中排除掉一些 $\hat{R}_i$(下节将看到,最少要排除掉一半),对称性自然比群 G_0 描述的低。

(1)群 $P2_1/b$ 它的点群 G_0 是 $2/m$,即 C_{2h}。该群的基本操作除 $\hat{g}(0,\hat{E})$ 外,由群名知还有 $\hat{g}(\vec{b}/2,\hat{\sigma}_h)$ 和 $\hat{g}(\vec{c}/2,\hat{C}_2)$。它们的乘积给出第四个操作:

$$\hat{g}(\vec{b}/2,\hat{\sigma}_h)\hat{g}(\vec{c}/2,\hat{C}_2)=\hat{g}(\vec{b}/2+\hat{\sigma}_h\vec{c}/2,\hat{\sigma}_h\hat{C}_2)=\hat{g}(\vec{b}/2-\vec{c}/2,\hat{i})$$

说明有反演中心，但其位置$\vec{X}_0'$由式(8.48)决定，即:

$$\hat{i}\vec{X}_0' + \left(\frac{\vec{b}}{2} - \frac{\vec{c}}{2}\right) = \vec{X}_0' \quad \text{或} \quad \vec{X}_0' = \frac{\vec{b}}{4} - \frac{\vec{c}}{4}$$

这是反演中心 o 离原点(轴 $\underline{2}_1$和滑移面的交点)的距离。

若原点取在一个反演中心处，则滑移面的高度成为$\vec{c}/4$，而轴$\underline{2}_1$的方程式为$(0, \frac{-1}{4}, z)$，这正和"国际表"中的俯视图和对称素图相一致，如图 8.11 所示。由此图看到，除高度在$\vec{c}/4$的滑移面外，轴$\underline{2}_1$确和反演中心分开$\vec{b}/4$的距离。一般等效点有四个，对应上述四个$\hat{g}(\vec{t}_i, \hat{R}_i)$操作。对称性最高的点为反演中心。

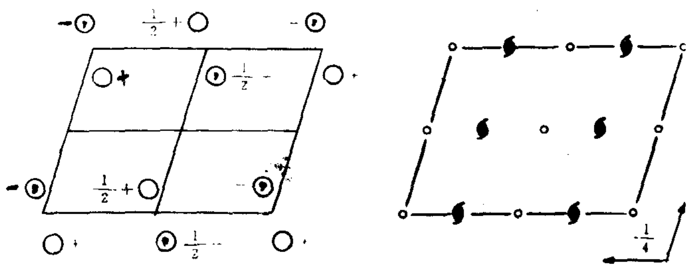


图 8.11　群P $2_1/b$ 的俯视图

(2)群 $P4/n$　其点群G_0为 $4/m$，即 C_{4h}。乘积

$$\hat{g}\left(\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}, \hat{\sigma}_h\right)\hat{g}(0, \hat{C}_4) = \hat{g}\left(\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}, \hat{S}_4\right)$$

因为轴$\underline{S}_4$没有非点式操作，故$\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$的存在是由于轴$\underline{\bar{4}}$不通过原点(轴$\underline{4}$过原点)。

若以轴$\underline{\bar{4}}$和对角滑移面的交点为新原点，则八个$\hat{g}(\vec{t}_i, \hat{R}_i)$写为

$$\hat{g}(0,\hat{E}),\hat{g}(0,\hat{S}_4),\hat{g}(0,\hat{C}_2),\hat{g}(0,\hat{S}_4^3)$$

$$\hat{g}(\vec{\tau},\hat{i}),\hat{g}(\vec{\tau},\hat{C}_4),\hat{g}(\vec{\tau},\hat{\sigma}_h),\hat{g}(\vec{\tau},\hat{C}_4^3)$$

其中 $\vec{\tau}=\dfrac{(\vec{a}+\vec{b})}{2}$ 。除 $\hat{g}(\vec{\tau},\hat{\sigma}_h)$ 就是滑移 n 外，其余 $\hat{g}$ 中 $\vec{\tau}$ 的存在是由于 $\hat{i}$, $\hat{C}_4$ 的对称素都不通过新原点。这和"国际表"中的俯视图等一致，如图 8.12 所示，可看出，单胞中对称性最高的点有 $\hat{C}_4$ 或 $\hat{S}_4$ 对称。

(3)图 8.13 和图 8.14 分别是群 $I2_12_12_1$ 和群 $I222$ 的俯视图。两个群都有三个轴 $\underline{2}_1$ 和三个轴 $\underline{2}$。但前者三个轴 $\underline{2}_1$ 全不相交，三个轴 $\underline{2}$ 也全不相交，后者则两组各交于一点，前者是非点式群，后者是点式群。

还可指出，群 $P2_12_12_1$ 的三个轴 $\underline{2}_1$ 也全不相交，而群 $P2_12_12$ 的两个轴 $\underline{2}_1$ 相交，但都和轴 $\underline{2}$ 不相交。

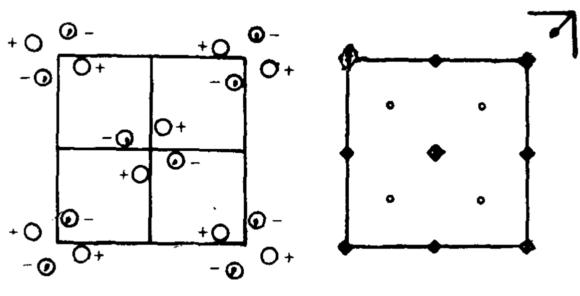
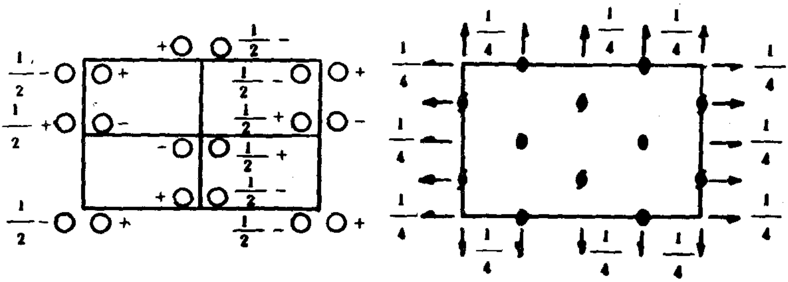


图 8.12　群 $P4/n$ 的俯视图

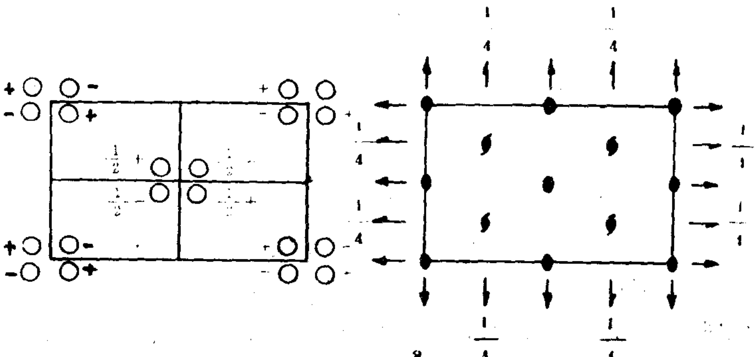
二、金刚石滑移

图 8.15 是空间群 $Fddd$ 的俯视图。其点群 G_0 为 mmm，即 D_{2h}，属正交晶系。法线沿 $\vec{a}$, $\vec{b}$ 和 $\vec{c}$ 的三个滑移面互相垂直。俯视图中 c 滑移面高度为 $\vec{c}/8$，滑移量是 $(\vec{a}+\vec{b})/4$，滑移方向指向右下，在高度为 $3\vec{c}/8$ 处还有另一滑移面，指向左下。这类似于具有



$I2_1 2_1 2_1$ (D_2^9)

图 8.13　群$I2_12_12_1$的俯视图

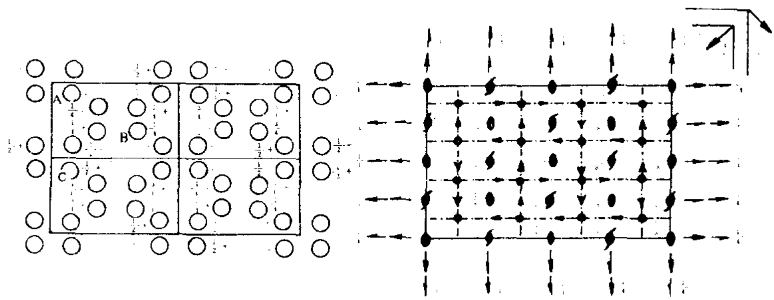


$I222$ (D_2^8)

图8.14　群$I222$的俯视图

面心立方点阵、基元为(顶点或面心碳原子＋体对角线1/4 处的)碳原子的金刚石晶格(参见图 8.19 及有关讨论)的滑移对称操作的特征,故称金刚石滑移。本例的群 $Fddd$ 属面心点阵,$(\vec{a}+\vec{b})/2$是点阵原胞基矢(晶格基矢)、故$(\vec{a}+\vec{b})/4$滑移量正是晶格基矢的一半。

由图 8.15 中看出:等效点的数目是 $4h=4\times8=32$ 还派生出反演中心点(1/8,1/8,1/8),以及相交于(0,0,0)的三个轴 $\underline{2}$,相交



$Fddd\ (D_{2h}^{24})$

图 8.15 群 $Fddd$ 的俯视图

于(0,1/4,1/4)的三个轴 $\underline{2}_1$;对称性最高点是群 222 (即群 D_2)对称的。

三、群 R_{3c} 的二种轴系

图 8.16 是群 R_{3c} 的俯视图。其点群是 $3m$,即 C_{3v}。R 代表菱形点阵,左图上画了两种单胞,一种是三方(六方)单胞,一种是菱形单胞沿三次轴 $\vec{c}$(通过原点 P 垂直纸面)方向的投影。c 滑移面通过三次轴,滑移量为 $\vec{c}/2$。PB,PD,PF 为三个滑移面投影。在六方单胞中,围绕点 P、A、B 周围的各六个点(或其平移等价点)是一般有效位置,共有 $3h=18$ 个;而菱形单胞投影图内的十八个位置中,只有六个在胞内,即围绕点 P 的三个带逗点的圆圈(高度为 $1/2+z$)和分别靠近点 A,C,E[高度为($\frac{1}{3}+z$)]的三个圆圈。其余点的高度均越出菱形单胞范围,见图 8.5(b)。由此可见,菱形单胞虽是原胞,但使用起来不如含三个原胞的六方单胞方便。

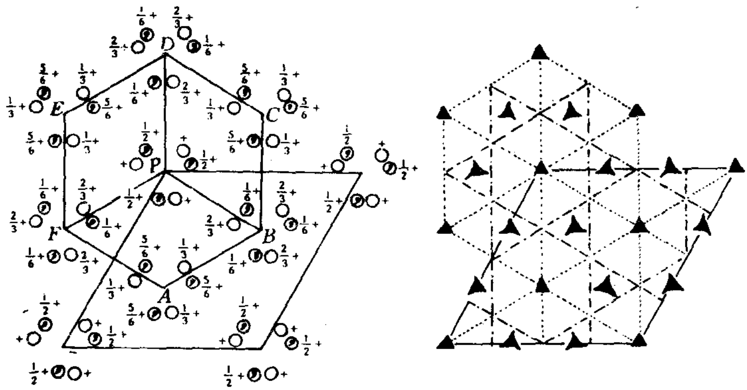


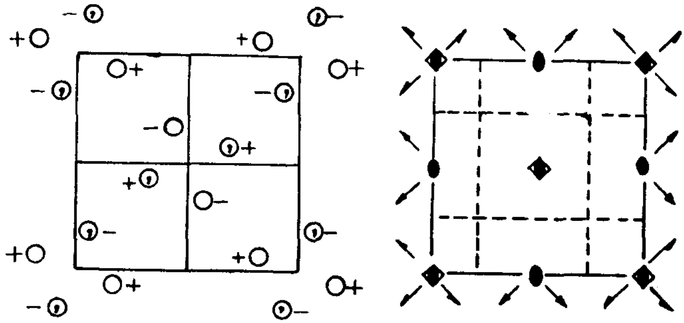
图 8.16 群$R3C$的俯视图

四、非点式空间群的名称和空间群表

图 8.17 是空间群 $P\bar{4}b2$ 的俯视图。其轴 $\underline{\bar{4}}$ 沿 $\vec{c}$ 向且通过原点，在 $\vec{a}/4$ (或 $\vec{b}/4$)处有平行于 $\vec{c}$ 和 $\vec{b}$ (或 $\vec{a}$)的轴滑移面；过原点有沿 $(\vec{a}\pm\vec{b})$ 方向的轴 $\underline{2}_1$；在 $(1/2,0,0)$ 或 $(0,1/2,0)$ 处有沿同样方向的轴 $\underline{2}$，且这两轴 $\underline{2}$ 和沿 $\vec{c}$ 向的轴 $\underline{2}$ 相交。所以，这个群也可命名为 $P\bar{4}b2_1$，但空间群表中命名为 $P\bar{4}b2$。

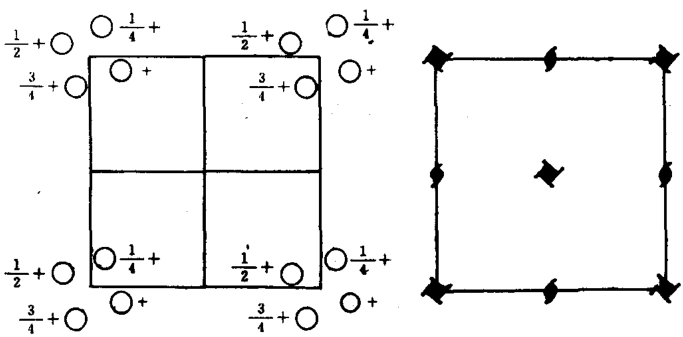
图 8.18 是群 $P4_1$ 的俯视图，可以将 $\vec{a}+\vec{b}=\vec{a}$ 定义为新的四方单胞基矢，得到的单胞是 c 心的，因此空间群 $P4_1$ 在这样取轴时可写为 $C4_1$。实用中，例如探索特定材料不同相之间关系时，用 c 心单胞往往更方便些。

附录 II 中按晶系列出了二百三十种空间群的国际符号。包括单斜系两种定向及四方系不同取轴时的不同名称。同时，还列出了空间群的熊夫利斯符号。这种符号以空间群的点群 G_0 的熊



$P\bar{4}b2\ (D_{2d}^{7})$

图 8.17　群$P\bar{4}b2$的俯视图



$P4_1\ (C_4^2)$

图 8.18　群$P4_1$的俯视图

夫利斯符号为基础，右上角标以由群 G_0 生出的（点式和非点式）空间群的（从 1 开始的）序号，编号时按 P，C，F，I 单胞类型的顺序。它给出的信息不如国际符号多，但却有不因参考轴取向改变而改名的优点。例如，采用标准取向轴时国际符号为 *I4mm* 的群，用非标准轴时为群 *F4mm*，但熊氏符号就是 C_{4v}^{9}。前述的群 $P4_1$ 或

C_{4_1}，用熊氏符号就是群 C_4^2。

第九节　空间群的国际表和晶体结构

国际结晶学会出版的"X 射线结晶学国际表"第一卷汇编了二百三十种空间群的资料。晶体结构资料通常是用这个国际表中的符号给出的。所以，这本表不仅有助于更好地了解各种空间群本身，而且在实际工作中，由晶体结构资料推断晶体结构及其对称性，从而分析、研究、计算晶体的电子谱或声子谱等其它性质时，也需掌握使用这本表。本节举例说明和讨论这方面有关的问题。

一、国际表的一页

以群 $I4_1/a$ 的一页为例，如表 8.7[34]。

第一栏　自左至右是：群的国际符号和熊氏符号；群的序号；群的完全国际符号；所属晶系和晶类(后者由点群 G_0 定)。

第二栏　群的俯视图。左为单胞一般等效点位置图，右为对称素配置图(图中对称素旁的分数标明以 $\vec{c}$ 为单位的，该对称素的高度)，立方系群因图太复杂，表中略去了。

第三栏　原点选取。对点式群通常选在对称性等于 $G_0=G$ 的点上；对非点式群，通常选在对称性最高(在此为 $\bar{4}$)的点上。有反演中心时，也常选它为原点。此群就有两套选法。

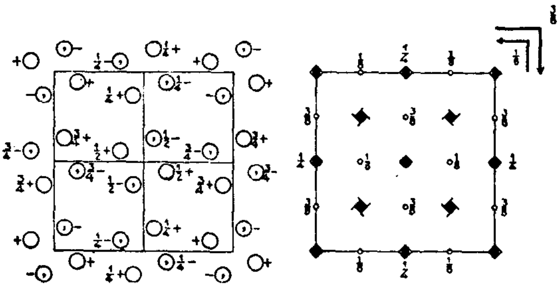
第四栏　各组等效位置信息。每组自左至右给出：位置数 q，位置(组)的 Wyckoff 符号，位置的点对称性，各等效位置坐标。

所谓等效位置，就是由 h 个基本对称操作 $\hat{g}(\vec{t},\vec{R})$ 使之相关的位置；位置的点对称性，就是以此点为原点时晶体的点对称群 G_p—在此群所有元素作用下晶格都变到等价晶格而保持此点不动，就是从这点来看的晶体对称性，也称格位对称性。

设点群 G_p 的阶为 s，则对 P 型单胞有 $h=sq$，对 F 型单胞有

表 8.7 群$I4_1/a$的国际表

$I4_1/a$ C_{4h}^6	No. 88	$I\,4_1/a$	四方 $4/m$



原点在$\bar{4}$，距$\bar{1}$为$0,\frac{1}{4},\frac{1}{8}$（与下面选的原点比较）

位置数 乌科夫符号 点对称性			等效位置坐标	反射条件
			$(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$	
				一般位置
16	f	1	$x,y,z;\ \bar{x},\bar{y},z;\ x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{4}-z;\ \bar{x},\frac{1}{2}-y,\frac{1}{4}-z;$ $\bar{y},x,\bar{z};\ y,\bar{x},\bar{z};\ \bar{y},\frac{1}{2}+x,\frac{1}{4}+z;\ y,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{4}+z.$	hkl: $h+k+l=2n$ $hk0$: $h,(k)=2n$ $00l$: $l=4n$
				特殊位置：条件同上，再加上以下条件
8	e	2	$0,0,z;\ 0,0,\bar{z};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}+z;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}-z.$	hkl: $2k+l=2n+1$ or $4n$
8	d	$\bar{1}$	$0,\frac{1}{4},\frac{5}{8};\ 0,\frac{3}{4},\frac{5}{8};\ \frac{1}{4},0,\frac{3}{8};\ \frac{3}{4},0,\frac{3}{8}.$	} hkl: $l,(h+k)=2n+1$ or $[h,k,(l)=2n$ 和 $h+k+l=4n]$
8	c	$\bar{1}$	$0,\frac{1}{4},\frac{1}{8};\ 0,\frac{3}{4},\frac{1}{8};\ \frac{1}{4},0,\frac{7}{8};\ \frac{3}{4},0,\frac{7}{8}.$	
4	b	$\bar{4}$	$0,0,\frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2},\frac{3}{4}.$ 4 a $\bar{4}$ $0,0,0;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}.$	(a 和 b) hkl: $2k+l=2n+1$ or $4n$

原点在$\bar{1}$距$\bar{4}$为$0,\frac{1}{4},\frac{1}{8}$（同上面选的原点比较）

			$(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$	
16	f	1	$x,y,z;\ \bar{x},\frac{1}{2}-y,z;\ \frac{3}{4}-y,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+z;\ \frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+z;$ $\bar{x},\bar{y},\bar{z};\ x,\frac{1}{2}+y,\bar{z};\ \frac{1}{4}+y,\frac{3}{4}-x,\frac{3}{4}-z;\ \frac{3}{4}-y,\frac{3}{4}+x,\frac{3}{4}-z.$	} 一般位置和特殊位置，条件同上
8	e	2	$0,\frac{1}{4},z;\ 0,\frac{3}{4},\bar{z};\ 0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}-z;\ 0,\frac{3}{4},\frac{3}{4}+z.$	
8	d	$\bar{1}$	$0,0,\frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}.$	
8	c	$\bar{1}$	$0,0,0;\ 0,\frac{1}{2},0;\ \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}.$	
4	b	$\bar{4}$	$0,\frac{1}{4},\frac{5}{8};\ 0,\frac{3}{4},\frac{3}{8}.$ 4 a $\bar{4}$ $0,\frac{1}{4},\frac{1}{8};\ 0,\frac{3}{4},\frac{7}{8}.$	

$4h=sq$ 等，详见后述 < 例 2> 的讨论。故对称性愈高的点，其等效位置数 q 愈小。

按照对称性由高向低的顺序，位置的 Wyckoff 符号分别为 a，b，c，d，e，f，…，并由下而上在表中排列。因而，第四栏第一行为一般等效位置，其点对称性为C_1，即无对称性；其余各行对称性高于C_1，称为特殊点。一般等效位置数，如前所述，对 P，I 或 C，R，F 型单胞分别是 h，$2h$，$3h$，$4h$。在表中，例如 I 型，有效位置坐标用 $(0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+\cdots$ 的方法来表示这个倍数 2。其余类推。如前所述，一般有效位置坐标能完全确定空间群的基本操作 $\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$ 和单胞类型，因而完全确定该空间群。

群 $I4_1/a$ 就有 a，b，…f 共 6 组等效位置。一般等效位置为 $2h=16$ 个。a 位和 b位对称群均为 $\bar{4}$，阶数 s 为 4，位置数 q 亦为 4。故 sq 等于 16。

右边一栏是各组等效位置的 x 射线反射条件，对于从 x 射线衍射图确定空间群等问题有用。

该表在第三栏右边有时还标明第二种定向(取轴)法，例如对单斜系空间群即如此；有时最下面一栏还给出特殊投影面上的二维空间群名称及单胞基矢的信息。

二、原子对等效位置的占据和晶胞中的基元

1. 原子对等效位置的占据

(1)对于给定的一种具有某空间群对称的晶体而言，该空间群的国际表中的有些组等效位置可能已被原子占据，有些组则空着(当然并不排除各组都被占据的可能)。

(2)被占据的一组内 q 个等效位置上只能是同种原子。

(3)不同组位置可以被同种化学原子占据，但不同的组在占位几何方面不等价。因为没有对称操作连系它们。

(4)当某组位置坐标中含有未定坐标时(例如群 $I4_1/a$ 的 8e和

16f两组)，同一组等效位置可以被不同的原子占据——不同种的原子所选未定坐标的坐标值不同。

2. 给定了原子对等效位置的占据情况，就等于确定了晶格单胞中的基元情况。再结合由空间群符号获得的单胞信息，如基矢关系(即晶系)和点阵类型P或I等，就完全确定了晶格单胞即晶体结构。

< 例1 > 属于同一空间群 $Fm3m$ (O_h^5)的几种晶体：

群 $Fm3m$ 的国际表如表8.8[34]所示。因属立方晶系，没有俯视图。有下列几种晶体都属此空间群，其晶体结构资料如下：

(1)金属Cu：Cu(原子)在4a：0,0,0。即Cu只占对称性最高的a位。面心单胞中有4个这种位置，由表中第四栏的(0,0,0；0,1/2,1/2；1/2,0,1/2；1/2,1/2,0)+及4a位置坐标(0,0,0)给出，即含四个基元，每个基元为一个Cu原子。

(2)晶体NaCl：Na在4a：0,0,0。

Cl在4b：1/2,1/2,1/2。

注意：因为4a和4b位置都是 $m3m$ (即 O_h)对称，也可说Na占4b，Cl占4a位。基元为NaCl。

(3)晶体 CaF_2：Ca在4a：0,0,0。

F在8c：1/4,1/4,1/4；

3/4,3/4,3/4。

基元为 CaF_2。上面的坐标是围绕原点的那个基元(可视为晶格原胞的一个基元)中的原子坐标。

(4)晶体 Na_3FeF_6：Fe在4a：0,0,0。

Na(1)在4b：1/2,1/2,1/2。

Na(2)在8c：1/4,1/4,1/4；

3/4,3/4,3/4。

F在24e：x,0,0；

0,x,0；

0,0,x；

表 8.8 群 $Fm3m$ 的国际表

$Fm3m$ O_h^5	No. 225	$F\,4/m\,\bar{3}\,2/m$	$m\,3\,m$ 立方

原点在中心 ($m3m$)

位置数 乌科夫符号 点对称性			等效位置坐标 $(0,0,0;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$	反射条件
				一般位置
192	l	1	$x,y,z;\ z,x,y;\ y,z,x;\ x,z,y;\ y,x,z;\ z,y,x;$ $x,\bar{y},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{y};\ y,\bar{z},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{y};\ y,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{y},\bar{x};$ $\bar{x},y,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{y};\ \bar{y},z,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{y};\ \bar{y},x,\bar{z};\ \bar{z},y,\bar{x};$ $\bar{x},\bar{y},z;\ \bar{z},\bar{x},y;\ \bar{y},\bar{z},x;\ \bar{x},\bar{z},y;\ \bar{y},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{y},x;$ $\bar{x},\bar{y},\bar{z};\ \bar{z},\bar{x},\bar{y};\ \bar{y},\bar{z},\bar{x};\ \bar{x},\bar{z},\bar{y};\ \bar{y},\bar{x},\bar{z};\ \bar{z},\bar{y},\bar{x};$ $\bar{x},y,z;\ \bar{z},x,y;\ \bar{y},z,x;\ \bar{x},z,y;\ \bar{y},x,z;\ \bar{z},y,x;$ $x,\bar{y},z;\ z,\bar{x},y;\ y,\bar{z},x;\ x,\bar{z},y;\ y,\bar{x},z;\ z,\bar{y},x;$ $x,y,\bar{z};\ z,x,\bar{y};\ y,z,\bar{x};\ x,z,\bar{y};\ y,x,\bar{z};\ z,y,\bar{x}.$	hkl: $h+k,k+l,(l+h)=2n$ hhl: $(l+h=2n)$; ↻ $0kl$: $(k,l=2n)$; ↻
				特殊位置：条件同上，再加上以下条件
96	k	m	$x,x,z;\ z,x,x;\ x,z,x;\ \bar{x},\bar{x},\bar{z};\ \bar{z},\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},\bar{z},\bar{x};$ $x,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{x};\ \bar{x},x,z;\ \bar{z},x,x;\ \bar{x},z,x;$ $\bar{x},x,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{x};\ x,\bar{x},z;\ z,\bar{x},x;\ x,\bar{z},x;$ $\bar{x},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{x},x;\ \bar{x},\bar{z},x;\ x,x,\bar{z};\ z,x,\bar{x};\ x,z,\bar{x}.$	无附加条件
96	j	m	$0,y,z;\ z,0,y;\ y,z,0;\ 0,z,y;\ y,0,z;\ z,y,0;$ $0,\bar{y},\bar{z};\ \bar{z},0,\bar{y};\ \bar{y},\bar{z},0;\ 0,\bar{z},\bar{y};\ \bar{y},0,\bar{z};\ \bar{z},\bar{y},0;$ $0,y,\bar{z};\ \bar{z},0,y;\ y,\bar{z},0;\ 0,\bar{z},y;\ y,0,\bar{z};\ \bar{z},y,0;$ $0,\bar{y},z;\ z,0,\bar{y};\ \bar{y},z,0;\ 0,z,\bar{y};\ \bar{y},0,z;\ z,\bar{y},0.$	无附加条件
48	i	mm	$\frac{1}{2},x,x;\ x,\frac{1}{2},x;\ x,x,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},x,\bar{x};\ \bar{x},\frac{1}{2},x;\ x,\bar{x},\frac{1}{2};$ $\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},\frac{1}{2},\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\bar{x},x;\ x,\frac{1}{2},\bar{x};\ \bar{x},x,\frac{1}{2}.$	无附加条件
48	h	mm	$0,x,x;\ x,0,x;\ x,x,0;\ 0,x,\bar{x};\ \bar{x},0,x;\ x,\bar{x},0;$ $0,\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},0,\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},0;\ 0,\bar{x},x;\ x,0,\bar{x};\ \bar{x},x,0.$	无附加条件
48	g	mm	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},x,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},x;\ x,\frac{1}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},x,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},x;$ $\bar{x},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\bar{x},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},\bar{x};\ \bar{x},\frac{1}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},\bar{x},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},\bar{x}.$	hkl: $h,(k,l)=2n$
32	f	$3m$	$x,x,x;\ x,\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},x,\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},x;$ $\bar{x},\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},x,x;\ x,\bar{x},x;\ x,x,\bar{x}.$	无附加条件
24	e	$4mm$	$x,0,0;\ 0,x,0;\ 0,0,x;\ \bar{x},0,0;\ 0,\bar{x},0;\ 0,0,\bar{x}.$	无附加条件
24	d	mmm	$0,\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},0,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},0;\ 0,\frac{1}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},0,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},0.$	hkl: $h,(k,l)=2n$
8	c	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}.$	hkl: $h,(k,l)=2n$
4	b	$m3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$	无附加条件
4	a	$m3m$	$0,0,0.$	无附加条件

$\bar{x}, 0, 0$;

$0, \bar{x}, 0$;

$0, 0, \bar{x}$。

此处 $x=0.23$

基元为 Na_3FeF_6。其中 Na(1)和 Na(2)占据的两组位置 b 和 c 不等效。

< 例 2> 金刚石和 ZnS 型结构:

(1)金刚石是面心立方结构的碳晶体,如图 8.19 所示。其空

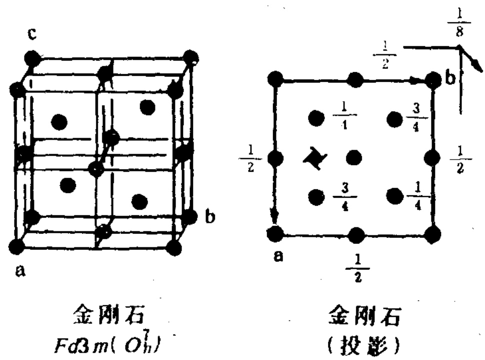


图 8.19 金刚石的结构和投影

间群是 $Fd3m$ (即 O_h^7),是非点式群。其国际表如表 8.9[34]所示。金刚石中只有碳原子,它们占位置对称性为 $\bar{4}3m$ (即 T_d)的 8a 位置: 0,0,0;1/4,1/4,1/4。若分别以 A_1 和 A_2 表示这两个位置,则金刚石的基元由占 A_1 和 A_2 位的两个碳原子组成。

群 O_h^7 的结晶点群 $G_0=O_h$,其阶数 $h=48$。但因群 $Fd3m$ 是非点式群,在 48 个基本操作 $\hat{g}(\vec{t}_i, \hat{R}_i)$ 作用下晶体中没有一点能保持不变,折算到一个晶格原胞,即同一组等效位置中的位置数 q'(为面心单胞的 q 除以 4)大于 1。群 $Fd3m$ 的表中,对称性最高的 8a 或 8b 组的 $q'=2$。以 8a 为例: 48 个 $\hat{g}(\vec{t}_i, \hat{R}_i)$ 的一半 (其 $\hat{R}_i$

表 8.9　群 $Fd3m$ 的国际表

$Fd3m$　　No. 227　　$F\,4_1/d\,\bar{3}\,2/m$　　$m\,3\,m$　　立方

O_h^7　　原点在$\bar{4}$ 3m，距中心($\bar{3}$m)为$\frac{\bar{1}}{8},\frac{\bar{1}}{8},\frac{\bar{1}}{8}$(与下面另一种选取的原点比较)

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标 $(0,0,0;\ 0,\frac12,\frac12;\ \frac12,0,\frac12;\ \frac12,\frac12,0)+$	反射条件
				一般位置
192	i	1	$x,y,z;\ z,x,y;\ y,z,x;\ x,z,y;\ y,x,z;\ z,y,x;$ $x,\bar{y},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{y};\ y,\bar{z},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{y};\ y,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{y},\bar{x};$ $\bar{x},y,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{y};\ \bar{y},z,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{y};\ \bar{y},x,\bar{z};\ \bar{z},y,\bar{x};$ $\bar{x},\bar{y},z;\ \bar{z},\bar{x},y;\ \bar{y},\bar{z},x;\ \bar{x},\bar{z},y;\ \bar{y},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{y},x;$ $\frac14-x,\frac14-y,\frac14-z;\ \frac14-z,\frac14-x,\frac14-y;\ \frac14-y,\frac14-z,\frac14-x;$ $\frac14-x,\frac14+y,\frac14+z;\ \frac14-z,\frac14+x,\frac14+y;\ \frac14-y,\frac14+z,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14-y,\frac14+z;\ \frac14+z,\frac14-x,\frac14+y;\ \frac14+y,\frac14-z,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14+y,\frac14-z;\ \frac14+z,\frac14+x,\frac14-y;\ \frac14+y,\frac14+z,\frac14-x;$ $\frac14-x,\frac14-z,\frac14-y;\ \frac14-y,\frac14-x,\frac14-z;\ \frac14-z,\frac14-y,\frac14-x;$ $\frac14-x,\frac14+z,\frac14+y;\ \frac14-y,\frac14+x,\frac14+z;\ \frac14-z,\frac14+y,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14-z,\frac14+y;\ \frac14+y,\frac14-x,\frac14+z;\ \frac14+z,\frac14-y,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14+z,\frac14-y;\ \frac14+y,\frac14+x,\frac14-z;\ \frac14+z,\frac14+y,\frac14-x.$	hkl: $h+k, k+l, (l+h)=2n$ hhl: $(l+h=2n)$; ↻ $0kl$: $(k, l=2n)$; $k+l=4n$ ↻
				特殊位置：条件同上，再加上以下条件
96	h	2	$\frac18,x,\frac14-x;\ \frac18,\frac14-x,x;\ \frac38,x,\frac14+x;\ \frac38,\frac14+x,x;$ $\frac14-x,\frac18,x;\ x,\frac18,\frac14-x;\ \frac14+x,\frac38,x;\ x,\frac38,\frac14+x;$ $x,\frac14-x,\frac18;\ \frac14-x,x,\frac18;\ x,\frac14+x,\frac38;\ \frac14+x,x,\frac38;$ $\frac18,\bar{x},\frac34+x;\ \frac18,\frac34+x,\bar{x};\ \frac38,\bar{x},\frac34-x;\ \frac38,\frac34-x,\bar{x};$ $\frac34+x,\frac18,\bar{x};\ \bar{x},\frac18,\frac34+x;\ \frac34-x,\frac38,\bar{x};\ \bar{x},\frac38,\frac34-x;$ $\bar{x},\frac34+x,\frac18;\ \frac34+x,\bar{x},\frac18;\ \bar{x},\frac34-x,\frac38;\ \frac34-x,\bar{x},\frac38.$	无附加条件 (96h, 96g)
96	g	m	$x,x,z;\ z,x,x;\ x,z,x;\ \bar{x},x,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{x};$ $x,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{x},x;\ \bar{x},\bar{z},x;$ $\frac14-x,\frac14-x,\frac14-z;\ \frac14-z,\frac14-x,\frac14-x;\ \frac14-x,\frac14-z,\frac14-x;$ $\frac14-x,\frac14+x,\frac14+z;\ \frac14-z,\frac14+x,\frac14+x;\ \frac14-x,\frac14+z,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14-x,\frac14+z;\ \frac14+z,\frac14-x,\frac14+x;\ \frac14+x,\frac14-z,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14+x,\frac14-z;\ \frac14+z,\frac14+x,\frac14-x;\ \frac14+x,\frac14+z,\frac14-x.$	
48	f	mm	$x,0,0;\ \bar{x},0,0;\ \frac14+x,\frac14,\frac14;\ \frac14-x,\frac14,\frac14;$ $0,x,0;\ 0,\bar{x},0;\ \frac14,\frac14+x,\frac14;\ \frac14,\frac14-x,\frac14;$ $0,0,x;\ 0,0,\bar{x};\ \frac14,\frac14,\frac14+x;\ \frac14,\frac14,\frac14-x.$	hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$
32	e	$3m$	$x,x,x;\ \frac14-x,\frac14-x,\frac14-x;$ $x,\bar{x},\bar{x};\ \frac14-x,\frac14+x,\frac14+x;$ $\bar{x},x,\bar{x};\ \frac14+x,\frac14-x,\frac14+x;$ $\bar{x},\bar{x},x;\ \frac14+x,\frac14+x,\frac14-x.$	无附加条件
16	d	$\bar{3}m$	$\frac58,\frac58,\frac58;\ \frac58,\frac78,\frac78;\ \frac78,\frac58,\frac78;\ \frac78,\frac78,\frac58.$	hkl: $h=2n+1$, $k=2n+1$, $l=2n+1$ or $h=4n+2$, $k=4n+2$, $l=4n+2$ or $h=4n$, $k=4n$, $l=4n$ (16d, 16c)
16	c	$\bar{3}m$	$\frac18,\frac18,\frac18;\ \frac18,\frac38,\frac38;\ \frac38,\frac18,\frac38;\ \frac38,\frac38,\frac18.$	
8	b	$\bar{4}3m$	$\frac12,\frac12,\frac12;\ \frac34,\frac34,\frac34.$	hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$ (8b, 8a)
8	a	$\bar{4}3m$	$0,0,0;\ \frac14,\frac14,\frac14.$	

组成点群 $\bar{4}3m$，即群 T_d)使选为原点的这个 A_1(或 A_2)保持不动，其余的 A_1 和 A_2 型位置仍分别变到 A_1 和 A_2 型位置，故作为原点的 A_1(或 A_2)点的格位对称群是 $h/q'=24$ 阶的群 T_d；48 个 $\hat{g}(\vec{t_i},\hat{R}_i)$ 的另一半包含滑移，即其 $\vec{t_i}\neq 0$，其 $\hat{R}_i$ 属于群 O_h 而不属于群 T_d。它们使 A_1 和 A_2 型位置互换。例如操作 $\hat{g}(\vec{\tau},\hat{i})$，其中 $\vec{\tau}=(1/4,1/4,1/4)$：它使 $A_1=(0,0,0)$ 的点变为 $A_2=(1/4,1/4,1/4)$ 的点；同时使这个 A_2 点经由点 $(-1/4,-1/4,-1/4)$ 变成 $A_1=(0,0,0)$ 的点。可以将 $\hat{g}(\vec{\tau},\hat{i})$ 写为 $\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{\sigma}_h)$，其中 $\vec{\tau}'=(\vec{a}+\vec{b})/4$ 而 σ_h 是高度为 $\vec{c}/8$ 的水平面：在 $\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{\sigma}_h)$ 作用下，点 A_1 $(0,0,0)$ 经由点 $(0,0,1/4)$ 而变成点 A_2 $(1/4,1/4,1/4)$；点 A_2 $(1/4,1/4,1/4)$ 经由点 $(1/4,1/4,0)$ 而变成面心上的 A_1 型点 $(1/2,1/2,0)$，后者和 A_1 $(0,0,0)$ 差一个点阵原胞基矢。这就是典型的金刚石滑移。可见，非点式群对应的任何一组等效位置的位置数 q' 最小为 2。由于同一组等效位置只能被同种化学原子所占据，所以对称群为非点式群的晶格，其基元中所含的任何一种化学原子的个数 q' 最少为 2，这 q' 个同种原子常常由非点式操作相联系。

(2) ZnS 晶体结构类似于金刚石，两者都是两套面心立方原子晶格穿套而成。因而，都是面心立方点阵，点阵(单胞)点群 G_c 都是 O_h。但基元不同，这里的基元是 ZnS 分子：Zn 占 $(0,0,0)$，S 占 $(1/4,1/4,1/4)$。前例中的滑移在此所连系的是不同种化学原子，因而不再是对称操作。所以 ZnS 的空间群为点式群 $F\bar{4}3m$ (T_d^2)，其结晶点群 G_0 是 T_d 而不是上例中的 O_h。在此空间群中，$(0,0,0)$ 属 4a 位，$(1/4,1/4,1/4)$ 属 4c 位，两者已不在由对称操作所关连的同一组有效位置中了。但二者都是对称性最高的点，有 T_d 点群对称性。所以 ZnS 和金刚石的晶体点群 G 是一样的，都是群 T_d。

三、空间群的基本对称操作表和生成元表

1. 如前所述，和点群 G_0 的 h 个元素 $\hat{R}$ 相联系的 h 个操作 $\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$ 是基本操作。结合对空间群符号的分析，可完全确定该空

间群。这 h 个 $\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$ 可以从国际表俯视图中一般等效位置分析出来，更可以从国际表中一般等效位置的坐标值推出这 h 个操作的矩阵。它们对于固体光谱等物理问题的计算很有用。现已有二百三十种空间群的基本操作表。例如，O.V.Kovalev 的书[37]中就有，G.本斯的书[34]的附录九，转列了这些表，该书的§6－5d 中还对它作了说明并列举了其它有此类表格的著作。

2. 有时需要识别所研究的晶体是否具有某空间群所描述的对称性。这时，只要检查较少或最少几个对称操作是否存在就可以了。这几个对称操作称为空间群生成元，在 Bradley 和 Crocknell 的书[35]中，表 3.7 列出了所有二百三十种空间群的生成元。例如，我们在第八节中所讨论过的群 $P4/n$。在其八个 $\hat{g}(\vec{t},\hat{R})$ 中，$\hat{g}(\vec{\tau},\hat{C}_4)$ 和 $\hat{g}(\vec{\tau},\hat{i})$ 被选为生成元，其中 $\vec{\tau}=(\vec{a}+\vec{b})/2$。通过生成元的整数乘幂可得到上述所有基本对称操作(或基本对称操作加上对称性平移)，再结合平移群，可得到空间群全部对称操作。在使用 Bradley 等的这个表时，对改进空间群符号不感兴趣的读者可以不看该表 3.7 的脚注(Vi)。

习 题

1. 证明：

(1)设单胞三个棱边为 $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$，相对的角为 α、β、γ，则单胞体积为：$abc(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$。

(2)在给定点阵中，所有原胞的体积相等，与各轴的选取方法无关。

2. 证明：每一个阵点都是一个反演中心；两个相邻阵点联线的中心位置上都有另一个反演中心。

3. 利用空间群俯视图比较群 $Cmm2$ 和 $Pmm2$。

4. 画出 $Cmc2_1$ 和 $Pnma$ 的空间群的俯视图。给出一般等效位置。

5. 空间群 $P\bar{4}m2$、$P\bar{4}c2$、$P3m1$、$R\bar{3}c$ 和 $I23$ 的点群各是什么？每种情况下，具有最高位置对称性的特殊位置的位置对称性是什么？

6. 某种晶体 $a \neq b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90°$，有同种原子在下列位置：

(0.29　0.04　0.22)	(−0.29　−0.04　−0.22)
(0.79　0.46　0.28)	(0.21　0.54　0.72)
(−0.29　0.54　−0.22)	(0.29　0.46　0.22)
(0.21　−0.04　0.72)	(0.79　0.04　0.28)

试确定这种晶体的空间群。

第九章 空间群的表示和晶体的电子声子谱

为了说明空间群的表示在晶体谱方面的应用，本章在介绍点式和非点式空间群的表示之外，重点放在和电子能带以及声子格波谱有关的问题上。因为晶体中电子和声子的本征态作为空间群表示基矢有代表性的意义。

第一节 平移群的表示

本节在讨论平移群不等价不可约表示的基础上引入准动量和布里渊(Brillouin)区的概念，并阐明有关平移群表示基函数的布洛赫(Bloch)定理，为下节关于空间群表示的讨论作准备。

一、平移群的不等价不可约表示

1. 相对于晶格的点阵平移基矢 $\vec{a}_i$ 来说，实际晶体的线度是非常大的，在讨论其性质时，表面的原子数因为只占很小比例，贡献相对很小。因而，可忽略表面效应而将晶体看成无穷大的理想晶体，用无限的点阵排列来描写它。后者具有对平移变换 $\hat{T}(\vec{l})$ 的不变性，这里 $\vec{l}$ 是由式(8.2)决定的晶格矢 $\sum l_i\vec{a}_i$ (l_i 为整数)。换言之，以无限个平移变换 $\hat{T}(\vec{l})$ 作为群元的平移群 $T_{\vec{l}}$ 是点阵的对称群。但这里的“无限个”既是一种近似，又不好处理，故为既保持平移不变性又使讨论所涉及的群的阶数有有限的值，可采用另一种近似方法一引入玻恩一卡曼条件：设 $N_i(i=1,2,3)$ 是沿 i 方向晶体所含原胞数，则令平移量为晶格沿 i 方向总长度 $\vec{N}_i=N_i\vec{a}_i$ 的平移操作等于单位变换：

$$\hat{T}(\vec{N}_i)=\hat{T}(N_i)=[\hat{T}(l_i)]^{N_i}=\hat{E} \qquad (i=1,2,3) \tag{9.1}$$

于是，平移量沿 i 方向的平移子群 $T_{\vec{l}_i}$ 成了 N_i 阶循环群。

因三方向平移对易，故而，平移群 $T_{\vec{l}}$ 是直乘群：

$$T_{\vec{l}}=T_{\vec{l}_1}\times T_{\vec{l}_2}\times T_{\vec{l}_3} \tag{9.2}$$

故群 $T_{\vec{l}}$ 的阶数为晶体所含原胞总数

$$N=N_1N_2N_3 \tag{9.3}$$

显然，此群中，以 $\vec{N}=\sum_{i=1}^{3}N_i\vec{a}_i$ 为平移量的操作等于单位变换：

$$\hat{T}(\vec{N})=\hat{T}(\vec{N}_1)\hat{T}(\vec{N}_2)\hat{T}(\vec{N}_3)=\hat{E} \tag{9.4}$$

因为任意两个平移操作都是可对易的，故群 $T_{\vec{l}}$ 是 N 阶阿贝尔群。

如前所述，实际大块晶体的属性近似与边界条件无关。因而可选用特殊的玻恩－卡曼这种边界条件，且这样讨论所得到的许多表达式，在相当好的近似下，可认为其中的 N 是无限大的。

2. N 阶阿贝尔群 $T_{\vec{l}}$ 的每个元素自成一类，共 N 类。因而，类似于式(6.44)，它有 N 个不等价的一维么正表示 $\Gamma^{(p)}(\vec{l})=\Gamma^{(p)}[\hat{T}(\vec{l})]$。这 N 个表示可写为

$$\Gamma^{(p)}(\vec{l})=\exp[i2\pi\sum_j(p_jl_j/N_j)] \tag{9.5}$$

其中 $(p)=(p_1,p_2,p_3)$

而 $p_j=0,1,2,\cdots(N_j-1) \qquad (j=1,2,3) \qquad (9.6)$

显然，这 n 个 (p) 不同的表示是互不等价的，且满足周期边界条件(9.1)和(9.4)的要求。

注意，若就式(9.6)的 (p) 值引入 $(p')=(p_1',p_2',p_3')$，其中

$$p_j{}' = p_j + h_j N_j \qquad (h_j\text{为整数}, j=1,2,3) \tag{9.7}$$

则 (p') 所给出的表示 $\Gamma^{(\varphi')}(\vec{l})$ 仍满足式 (9.4)，但它是和 $\Gamma^{(\varphi)}(\vec{l})$ 等价的，因为：

$$\Gamma^{(\varphi')}(l) = \exp[i2\pi\sum_j p_j l_j/N_j] \cdot \exp[i2\pi\sum_j h_j l_j] \tag{9.8}$$

而
$$\exp[i2\pi\sum_j h_j l_j] = 1 \tag{9.9}$$

总之，从平移群的不可约表示角度看，不等价不可约的么正表示只有式 (9.5) 和 (9.6) 所确定的 N 个。

二、倒易点阵和准动量

1. 不难证明，由下式定义的倒易基矢

$$\vec{a}_1{}^* = \frac{2\pi(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)} \quad \vec{a}_2{}^* = \frac{2\pi(\vec{a}_3\times\vec{a}_1)}{\vec{a}_2\cdot(\vec{a}_3\times\vec{a}_1)} \quad \vec{a}_3{}^* = \frac{2\pi(\vec{a}_1\times\vec{a}_2)}{\vec{a}_3\cdot(\vec{a}_1\times\vec{a}_2)} \tag{9.10}$$

是满足式 (8.15) (8.16) 和 (8.16)′ 的 $\vec{a}_1{}'$, $\vec{a}_2{}'$ 和 $\vec{a}_3{}'$ 的 2π 倍：

$$<\vec{a}_i{}^*, \vec{a}_j> = <\vec{a}_i, \vec{a}_j{}^*> = 2\pi\delta_{ij} \tag{9.11}$$

在群表示论中用 $\vec{a}_i{}^*$ 作倒格基矢比较方便。以它们为平移基矢形成的点阵称为倒易点阵，以它们为基矢的坐标系给出倒易空间，作为它们的整数线性组合写出的矢量称为倒格矢量。实际上，倒易空间仍是自然空间，只是坐标系基矢不是 $\vec{a}_i$ 而是 $\vec{a}_i{}^*$。倒格矢仍是自然空间矢量，不过它是 $\vec{a}_i{}^*$ (而非 $\vec{a}_i$) 的整数线性组合。由式 (9.10) 看出 $\vec{a}_1{}^*$ 是和 $\vec{a}_2$、$\vec{a}_3$ 都垂直的，但不一定和 $\vec{a}_1$ 平行。同时，式 (9.10) 中 $\vec{a}_i{}^*$ 的分母都等于点阵原胞的体积 V_c：

$$\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3) = \vec{a}_2\cdot(\vec{a}_3\times\vec{a}_1) = \vec{a}_3\cdot(\vec{a}_1\times\vec{a}_2) = V_c \tag{9.12}$$

2. 引用倒易空间矢量

$$\vec{k}=k_1\vec{a}_1^*+k_2\vec{a}_2^*+k_3\vec{a}_3^* \tag{9.13}$$

其中
$$k_j=p_j/N_j \quad (j=1,2,3) \tag{9.14}$$

可以把群 $T_{\vec{l}}$ 的表示(9.5)写得更简洁而意义清楚:

$$\Gamma^{(p)}(\vec{l})=\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}]=\Gamma^{\vec{k}}(\vec{l}) \tag{9.15}$$

上式很容易从式(9.14)、(9.13)、(8.2)及式(9.11)得到。这里的 $\vec{k}$ 称为准动量,它是平移群 $T_{\vec{l}}$ 不可约表示 $\Gamma^{\vec{k}}(\vec{l})$ 的标志,即为描写具有平移不变性的系统——晶格点阵的状态的好量子数。由于平移周期 $\vec{a}_i$ 不是无穷小,所以它不是普通的动量而称为准动量($N\rightarrow\infty$ 时 $\vec{k}$ 的取值是连续的,否则,可视为准连续的)。

如前所述,$\vec{k}$ 只有 N 个不等价的取值。因为对应于式(9.7)、(9.13)和(9.14)有:

$$\vec{k}'=\vec{k}+\vec{h} \tag{9.16}$$

其中
$$\vec{h}=h_1\vec{a}_1^*+h_2\vec{a}_2^*+h_3\vec{a}_3^* \quad (h_j\text{ 为整数};j=1,2,3) \tag{9.17}$$

显见为倒格矢,是倒格基矢 $\vec{a}_i^*$ 的整数线性组合。表示 $\Gamma^{\vec{k}'}(\vec{l})$ 是和 $\Gamma^{\vec{k}}(\vec{l})$ 等价的,即由式(9.8)、(9.9)对应有

$$\Gamma^{\vec{k}}(\vec{l})=\Gamma^{(\vec{k}+\vec{h})}(\vec{l}) \tag{9.18}$$

$$\exp[i\vec{h}\cdot\vec{l}]=1$$

因为
$$\vec{h}\cdot\vec{l}=2\pi\sum_j h_j l_j=\text{整数}\cdot 2\pi \tag{9.19}$$

此外,注意到平移群 $T_{\vec{l}}$ 是 N 阶阿贝尔群,其表示特征标正交定理式(2.55)和(2.69)分别化为:

$$\sum_{\vec{l}}\exp[-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{l}]=N\delta_{\vec{k}\vec{k}'}$$

和

$$\sum_{\vec{k}} \exp[-i\vec{k}\cdot(\vec{l}-\vec{l}')] = N\delta_{\vec{l}\vec{l}'}$$

3. 由式(9.13)、(9.14)及(9.6)看出，不等价的N个$\vec{k}$均匀分布在由$\vec{a}_1^*$，$\vec{a}_2^*$，$\vec{a}_3^*$作为三个边构成的倒易点阵原胞内($0\leqslant k_j<1$，$k_j-k_{j-1}=1/N_j$)。倒易点阵原胞的选取，和点阵原胞的选取一样，有一定的任意性。固体物理中，常选维格纳—赛兹(Wigner－Seitz)原胞为原胞:由选为原点的阵点出发，向最近和次近邻阵点引格矢，以这些格矢的垂直平分面围成的最小多面体就是这种原胞。倒易点阵的维格纳—赛兹原胞又称为第一布里渊区，它关于原点是尽可能对称的，最能反映倒易点阵的点群对称性，原胞中(或表面上)所有点到原点的距离都小于(或等于)它到其它格点的距离，在点对称操作下它还在原胞内(或表面上)。其体积

$$V_B=\vec{a}_1^*\cdot(\vec{a}_2^*\times\vec{a}_3^*)=\frac{(2\pi)^3}{V_c^3}(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)\cdot\{(\vec{a}_3\times\vec{a}_1)\times(\vec{a}_1\times\vec{a}_2)\}$$

$$=(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)\cdot\{[(\vec{a}_3\times\vec{a}_1)\cdot\vec{a}_2]\vec{a}_1-[(\vec{a}_3\times\vec{a}_1)\cdot\vec{a}_1]\vec{a}_2\}(\frac{2\pi}{V_c})^3$$

$$=[(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)\cdot\vec{a}_1][(\vec{a}_3\times\vec{a}_1)\cdot\vec{a}_2](\frac{2\pi}{V_c})^3$$

$$=(2\pi)^3/V_c \tag{9.20}$$

当选用第一布里渊区为倒易原胞时，式(9.5)中的p_j不再取式(9.6)的值而改为:

$$p_j=(-N_i/2+1),\cdots 0,1,2,\cdots N_i/2 \tag{9.21}$$

这里假设了N_i为偶。若N_i为奇，上式稍有变动。总之，现在$\vec{k}$取范围$-1/2<k_j\leqslant 1/2$　($j=1,2,3$)内的N个准连续的值，它们可按下式定义群$T_{\vec{l}}$的N个不等价不可约表示:

$$\Gamma^{\vec{k}}(\vec{l}) = \Gamma^{\vec{k}}[\hat{T}(\vec{l})] = \exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}] \tag{9.22}$$

此式和式(9.15)的指数差一负号，这只是对给定的不可约表示所采用的标志符号的改变[式(9.22)更符合习惯；式(9.15)和(6.44)更类似。无论用那种标志，都能给出平移群的全部不等价不可约表示]。

4. 不难证明，倒易点阵和晶格(布拉非)点阵具有相同的G_C：

< 证 > 式(9.19)对任意晶格矢$\vec{l}$都成立，是倒格矢$\vec{h}$的必充条件。设$\hat{R}$是晶格点阵的任一个点对称标符，则由于式(8.12)，$\vec{h}\cdot\hat{R}\vec{l}$也是式(9.19)型的内积

$$\vec{h}\cdot\vec{l}\,'=\vec{h}\cdot\hat{R}\vec{l}= \text{整数}\cdot 2\pi$$

又由于$\hat{R}$的么正性

$$\vec{h}\cdot\hat{R}\vec{l}=\hat{R}^{+}\vec{h}\cdot\vec{l}=\hat{R}^{-1}\vec{h}\cdot\vec{l} \tag{9.23}$$

故

$$\hat{R}^{-1}\vec{h}\cdot\vec{l}= \text{整数}\cdot 2\pi \tag{9.24}$$

即

$$\vec{h}\,'=\hat{R}^{-1}\vec{h}$$

也是倒格矢，故$\hat{R}$也是倒易点阵的对称操作，证完。

由于晶格布拉非点阵的点对称群G_C决定晶系，故倒易点阵和晶格点阵属于同一晶系。但二者一般并不相同。例如简单平面正方点阵(原胞基矢$\vec{a}_1\perp\vec{a}_2$，且$a_1=a_2=a$)的倒点阵仍是平面正方的(倒原胞基矢$\vec{a}_1^*=\vec{a}_x^*\perp\vec{a}_2^*=\vec{a}_y^*$，且$a_1^*=a_2^*=2\pi/a$)，如图9.1所示；简单立方点阵(原胞基矢$\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3$相互垂直，长度均为$a$)的倒点阵仍是简单立方的(倒原胞基矢长度为$2\pi/a$)。如图9.2所示；但全面心立方点阵(点阵单胞基矢$\vec{a},\vec{b},\vec{c}$相互垂直，长度均为a)的倒点阵是体心立方的。原胞基矢和倒原胞基矢见式(9.103)和(9.104)，第一布里渊区如图9.12所示。注意这些图的特殊点和特殊线都有惯用的标记符号。

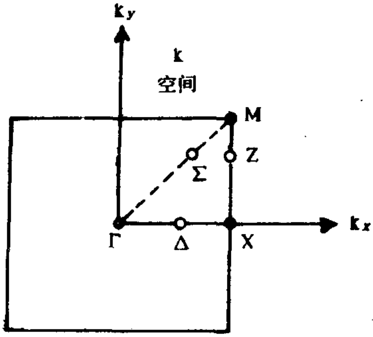


图 9.1 平面正方晶格的布里渊区

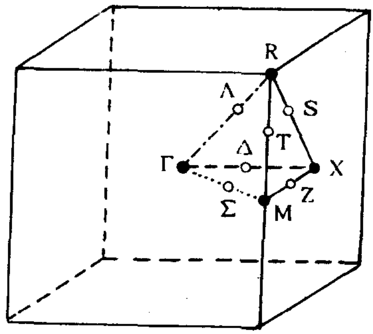


图9.2 简单立方晶格的布里渊区

三、平移群不可约表示的基和布洛赫(Bloch)定理

设平移群 $T_{\vec{l}}$不可约表示 $\Gamma^{\vec{k}}(T_{\vec{l}})$的基为 $\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})$:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})\xrightarrow[\hat{T}(\vec{l})]{}\hat{p}_l\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})=\varphi_{\vec{k}}(\vec{x}-\vec{l})=\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})\Gamma^{\vec{k}}(\vec{l})=\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}] \tag{9.25}$$

用 $\exp[-i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{l})]$ 乘上式得:

$$\exp[-i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{l})]\varphi_{\vec{k}}(\vec{x}-\vec{l})=\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{x}]\varphi_{\vec{k}}(\vec{x}) \tag{9.26}$$

亦即

$$u_{\vec{k}}(\vec{x})=\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{x}]\varphi_{\vec{k}}(\vec{x}) \tag{9.27}$$

是周期函数,即当平移量为$\vec{a}_i$ $(i=1,2,3)$及其整数线性组合$\vec{l}$时,它保持不变:

$$u(\vec{x}-\vec{l})=u(\vec{x}) \tag{9.28}$$

而表示 $\Gamma^{\vec{k}}(T_{\vec{l}})$的基函数

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})=\exp[i\vec{k}\cdot\vec{x}]u_{\vec{k}}(\vec{x}) \tag{9.29}$$

称为布洛赫函数。它在不同原胞中对应点的值只是相因子

$\exp[i\vec{k}\cdot\vec{x}]$ 上有差别($\vec{x}$相差晶格矢$\vec{l}$)。

第二节　空间群的表示

空间群的不可约表示一定可写为其不变子群平移群的已约表示形式。而平移群的不可约表示是以准动量 $\vec{k}$ 为标志的，故而我们先介绍和一个指定的 $\vec{k}$ 相联系的有关概念，然后讨论空间群不可约表示的一般结构和性质。

一、波矢星、波矢点群和波矢小群

1.如前所述，平移群不等价的 N 个不可约表示的标志 $\vec{k}$ 都在第一布里渊区内，对于一个给定的 $\vec{k}_1$，在第一布里渊区内，可以定义与此 $\vec{k}_1$ 相共轭的波矢 $\vec{k}_j$——它就是通过空间群的点群 G_0 的元素 $\hat{R}_j$（常令 $\hat{R}_1=\hat{E}$）而和 $\vec{k}_1$ 相联系的波矢

$$\hat{R}_j\vec{k}_1=\vec{k}_j+\vec{h}_j \tag{9.30}$$

式中 $\vec{h}_j$为某一倒格矢，仅当 $\vec{k}_1$ 在第一布里渊区表面上时，它才会不为零。设和 $\vec{k}_1$ 共轭的不等价波矢共有 q 个，显然它们是互相共轭的。这 q 个波矢 $\vec{k}_1,\vec{k}_2,\cdots\vec{k}_q$ 的集合称为一个波矢星$\{\vec{k}_1\}$。q 称为波矢星的支(或阶)。$\vec{k}_1,\vec{k}_2,\cdots$ 称为“翅”。波矢星中 q 个 $\vec{k}_i$ 的地位是平等的，式(9.30)把 $\vec{k}_1$ 作为讨论的出发点，只是为了方便。

平面正方晶格(点群 G_0 为群 C_{4v})各种 $\vec{k}$ 矢量的星如图 9.3 所示。

2. 点群 G_0 中存在某些元素 $\hat{p}$，使 $\vec{k}_1$ 不变或变成等价的波矢

$$\hat{p}\vec{k}_1=\vec{k}_1+\vec{h}_p \tag{9.31}$$

其中倒格矢 $\vec{h}_p$仅当 $\vec{k}_1$ 在第一布里渊区的表面上时才会不为零。这样的元素$\hat{p}$设有 γ 个，其集合$\{\hat{p}_1,\hat{p}_2,\cdots\hat{p}_\gamma\}$构成点群 G_0的子集 $P(\vec{k}_1)$，称为波矢 $\vec{k}_1$的点群。常令 $\hat{p}_1=\hat{E}=\hat{R}_1$。点群 G_0 可分解成 $P(\vec{k}_1)$的

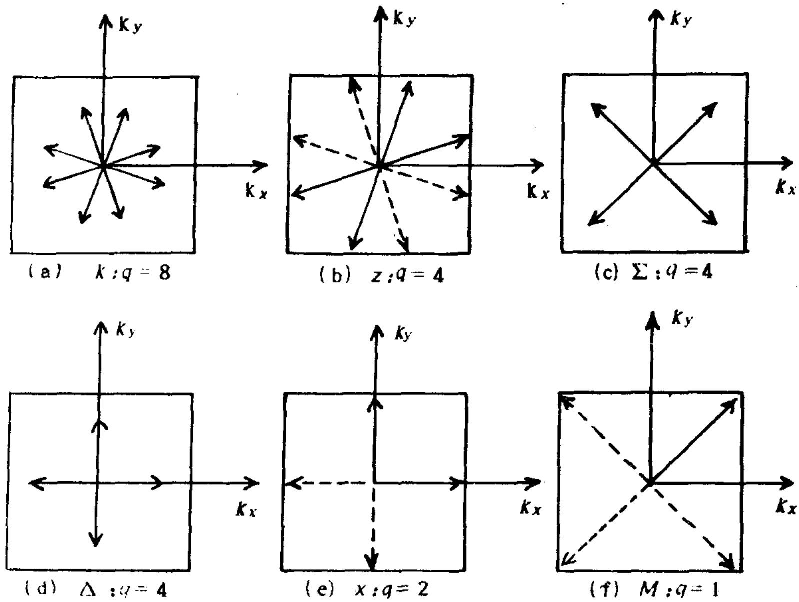


图 9.3 平面正方晶格各种k矢量的星。每一虚线矢量借助于倒格矢对应于一个粗线矢量，因此未另外计及。q代表星内不同矢量的数目。

左陪集

$$G_0=\{P(\vec{k}_1)+\hat{R}_2P(\vec{k}_1),\cdots+\hat{R}_qP(\vec{k}_1)\} \tag{9.32}$$

其中，第j个左陪集$\hat{R}_jP(\vec{k}_1)$的γ个元素，都使$\vec{k}_1$变成波矢星中的$\vec{k}_j$(在等价的意义上)，即都满足式(9.30)。反之亦然，即满足式(9.30)的$\hat{R}_j$都在同一左陪集$\hat{R}_jP(\vec{k}_1)$中。群$P(\vec{k}_1)$在群G_0中的指数q就是波矢星的支。显然，点群G_0的阶

$$h=q\gamma \tag{9.33}$$

$\vec{k}_1=0$的原点Γ有$\gamma=h$，群$P(\Gamma)=G_0$，故$q=1$；$\vec{k}_1$为一般点(非对

称点)时，$\gamma=1, q=h$。其波矢星$\{\vec{k}_1\}$有 h 支"翅"，各翅无简并。

例如，平面正方点阵的第一布里渊区各不同对称性的点 $\vec{k}_1$ 所对应的点群 $P(\vec{k}_1)$ 和它在点群 $G_0=C_{4v}$ 中的指数 q 等，列于表 9.1 中；而简单立方点阵的这些星和群则列于表 9.2 中。

3. 与 $\vec{k}_1$ 的点群 $P(\vec{k}_1)$ 的元素 $\hat{p}_n$ $(n=1,2,\cdots\gamma)$ 相对应的、空间群 S 的元素 $\hat{g}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)=\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$ 的集合构成空间群 S 的子群，称为 $\vec{k}_1$ 的波矢群(或 $\vec{k}_1$ 小群 *) $S(\vec{k}_1)$。这里的 $\vec{l}$ 取一切晶格矢，而 $\vec{\alpha}_n$ 和 $\vec{\beta}_n$ 分别是和操作 $\hat{p}_n$ 相联系的平移矢量 $\vec{\tau}_n$ 和 $\vec{t}_n$，见式(8.8)。

表 9.1 平面正方点阵布里渊区中特殊点的波矢量的星和点群

$(0<k_x, k_y<\frac{1}{2}, k_x\neq k_y)$

$\vec{k}$	符　号	$\vec{k}$ 的星内的矢量数 q	群 $P(\vec{k})$	$P(\vec{k})$ 的阶
$(0, 0)$	Γ	1	C_{4v}	8
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	M	1	C_{4v}	8
(k_x, k_y)	一般点	8	C_1	1
$(k_x, 0)$	Δ	4	C_{1h}	2
(k_x, k_x)	Σ	4	C_{1h}'	2
$(\frac{1}{2}, k_y)$	Z	4	C_{1h}''	2
$(\frac{1}{2}, 0)$	X	2	C_{2v}	4

群 $S(\vec{k}_1)$ 也是空间群，它关于其不变子群——平移群 $T_{\vec{l}}$ 的商群

$$S(\vec{k}_1)/T_{\vec{l}}=T_{\vec{l}}\{\hat{g}(O,\hat{E}),\hat{g}(\vec{\beta}_2,\hat{p}_2),\cdots\hat{g}(\vec{\beta}_\gamma,\hat{p}_\gamma)\} \tag{9.34}$$

* 有些书上把点群 $P(\vec{k}_1)$ 称为 $\vec{k}_1$ 的小群或波矢群，注意勿混淆。

同构于点群 $P(\vec{k}_1)$:

$$S(\vec{k}_1)/T_{\vec{l}} \approx P(\vec{k}_1) \tag{9.35}$$

这类似于式(8.55)的同构关系;当群 $S(\vec{k}_1)$是点式空间群,即$\vec{\beta}_n=0$ $(n=1,2,\cdots\gamma)$时,式(9.34)变成

$$S(\vec{k}_1)/T_{\vec{l}}=T_{\vec{l}}\{\hat{E},\hat{p}_2,\cdots\hat{p}_\gamma\} \tag{9.36}$$

此时(9.35)关系类似于(8.52).

空间群 S 可以分解成其子群——波矢群 $S(\vec{k}_1)$的左陪集:

$$S=S(\vec{k}_1)+\hat{g}(\vec{t}_2,\hat{R}_2)S(\vec{k}_1)+\cdots+\hat{g}(\vec{t}_q,\hat{R}_q)S(\vec{k}_1) \tag{9.37}$$

这和式(9.32)的分解相对应,也和波矢星$\{\vec{k}_1\}$相对应。

表 9.2 简单立方晶格的特殊点的波矢量的星和群

$(0<k_x,k_y,k_z<\frac{1}{2},k_x\neq k_y\neq k_z)$

k	符　号	$\vec{k}$的星内的矢量数 q	群$P(\vec{k})$	$P(\vec{k})$的阶
(k_x,k_y,k_z)	无	48	C_1	1
(k_x,k_x,k_z)	无	24	C_{1h}	2
$(k_x,k_y,0)$	无	24	C_{1h}	2
$(k_x,k_y,\frac{1}{2})$	无	24	C_{1h}	2
$(k_x,k_x,0)$	Σ	12	C_{2v}	4
$(k_x,\frac{1}{2},0)$	Z	12	C_{2v}	4
$(k_x,k_x,\frac{1}{2})$	S	12	C_{2v}	4
(k_x,k_x,k_x)	Λ	8	C_{2v}	6
$(k_x,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	T	6	C_{4v}	8
$(k_x,0,0)$	Δ	6	C_{4v}	8
$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$	M	3	D_{4h}	16
$(\frac{1}{2},0,0)$	X	3	D_{4h}	16
$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	R	1	O_h	48
$(0,0,0)$	Γ	1	O_h	48

二、空间群的不等价不可约表示

1. 空间群的不可约表示以一个波矢星$\{\vec{k}\}$为标志：

设$D(S)$是空间群S的一个m维不可约表示。当$m \neq 1$时，它作为平移群的表示是可约的。选取$D(S)$的形式，使平移群元素$\hat{g}(\vec{l}, \hat{E}) = \hat{T}(\vec{l})$的表示矩阵$D(\vec{l}, \hat{E})$取已约的对角形式，而且相同$\vec{k}_j$的对角元排在一起：

$$D(\vec{l},\hat{E}) = \begin{bmatrix} \exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}] & & & & \\ & \exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}] & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \exp[-i\vec{k}_2\cdot\vec{l}] & \\ & & & & \exp[-i\vec{k}_2\cdot\vec{l}] \\ & & & & & \ddots \end{bmatrix} \tag{9.38}$$

为了较为形象具体的介绍空间群的不可约表示，我们引入具体的表示基矢。例如，可令表示$D(S)$的基取为前节所述的布洛赫标量函数的形式。

(1) 设对应$\vec{k}_1$（或与$\vec{k}_1$等价的波矢$\hat{P}\vec{k}_1 = \vec{k}_1 + \vec{h}_1$）的表示基矢有$d$个：

$$\psi_{1\mu}(\vec{x}) = \exp[i\vec{k}_1\cdot\vec{x}]\,u_{1\mu}(\vec{x}) \qquad (\mu = 1,2,3\cdots d) \tag{9.39}$$

其中
$$u_{1\mu}(\vec{x}+\vec{l}) = u_{1\mu}(\vec{x})$$

是平移周期函数。

用算符$\hat{P}(\vec{\tau}, \hat{R})$来表示群元$\hat{g}(\vec{\tau}, \hat{R})$对标量场函数的诱导变换，则关系(9.25)写为

$$\hat{P}(\vec{l}, \hat{E})\psi_{1\mu}(\vec{x}) = \exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}]\psi_{1\mu}(\vec{x}) \tag{9.40}$$

(2) 由于式(9.37)右端第2项，第3项 … 中的群元会通过式

(9.30)将 $\vec{k}_1$ 变成 $\vec{k}_j$，故不可约表示 $D(S)$ 的基中也会有如下的基矢：

$$\begin{aligned}\psi_{j\mu}(\vec{x}) &= \hat{P}(\vec{t}_j, \hat{R}_j)\psi_{1\mu}(\vec{x}) = \psi_{1\mu}[\hat{g}(\vec{t}_j, \hat{R}_j)^{-1}\vec{x}] \\ &= \exp[i\vec{k}_1 \cdot (\hat{R}_j^{-1}\vec{x} - \hat{R}_j^{-1}\vec{t}_j)]\hat{P}(\vec{t}_j, \hat{R}_j)u_{1\mu}(\vec{x}) \\ &= \exp[i\hat{R}_j\vec{k}_1 \cdot (\vec{x} - \vec{t}_j)]u_{1\mu}(\hat{R}_j^{-1}\vec{x} - \hat{R}_j^{-1}\vec{t}_j) \qquad (9.41)\end{aligned}$$

虽然这里的 $\psi_{j\mu}(\vec{x})$ 并不是在 $\psi_{1\mu}(\vec{x})$ 的式(9.39)右端 将 $\vec{k}_1$ 简单地换为 $\vec{k}_j$(或 $\hat{R}_j\vec{k}_1$)就能得到，但可以证明，作为平移群表示的基矢，$\psi_{j\mu}(\vec{x})$ 对应的确是准动量 $\hat{R}_j\vec{k}_1 = \vec{k}_j + \vec{h}_j$：

$$\begin{aligned}&\hat{P}(\vec{l}, \hat{E})\psi_{j\mu}(\vec{x}) = \hat{P}(\vec{l}, \hat{E})\hat{P}(\vec{t}_j, \hat{R}_j)\psi_{1\mu}(\vec{x}) \\ &= \hat{P}(\vec{l} + \vec{t}_j, \hat{R}_j)\psi_{1\mu}(\vec{x}) \\ &= \exp[i\vec{k}_1 \cdot (\hat{R}_j^{-1}\vec{x} - \hat{R}_j^{-1}\vec{l} - \hat{R}_j^{-1}\vec{t}_j)]\, u_{1\mu}(\hat{R}_j^{-1}\vec{x} - \hat{R}_j^{-1}\vec{l} - \hat{R}_j^{-1}\vec{t}_j) \\ &= \exp[-i\hat{R}_j\vec{k}_1 \cdot \vec{l}]\, \exp[i\hat{R}_j\vec{k}_1 \cdot (\vec{x} - \vec{t}_j)]\, u_{1\mu}(\hat{R}_j^{-1}\vec{x} - \hat{R}_j^{-1}\vec{t}_j) \\ &= \exp[-i\hat{R}_j\vec{k}_1 \cdot \vec{l}]\psi_{j\mu}(\vec{x}) \qquad (9.42)\end{aligned}$$

上式用到了式(8.12)及 $u_{1\mu}(\vec{x})$ 的周期性：

$$u_{1\mu}(\hat{R}_j^{-1}\vec{x} - \hat{R}_j^{-1}\vec{l}) = u_{1\mu}(\hat{R}_j^{-1}\vec{x}) \qquad (9.43)$$

因 j 不同的 $\psi_{j\mu}(\vec{x})$ 对应于不同的 $\vec{k}_j$，所以它们是线性独立的。

(3)由于 $\hat{g}(\vec{l}, E)$ 在群 S 中的共轭元素是平移 $\hat{g}(\hat{R}_j^{-1}\vec{l}, \hat{E})$：

$$\hat{g}(\vec{\tau}_j, \hat{R}_j)^{-1}\hat{g}(\vec{l}, \hat{E})\hat{g}(\vec{\tau}_j, \hat{R}_j) = \hat{g}(\hat{R}_j^{-1}\vec{l}, \hat{E}) \qquad (9.44)$$

故表示矩阵

$$D(\hat{R}_j^{-1}\vec{l}, \hat{E}) = D(\vec{\tau}_j, \hat{R}_j)^{-1}D(\vec{l}, \hat{E})D(\vec{\tau}_j, \hat{R}_j)$$

是 $D(\vec{l}, \hat{E})$ 的相似变换矩阵，二者有相同的迹和本征值。但

$\vec{k}_1 \cdot \hat{R}_j^{-1}\vec{l} = \hat{R}_j\vec{k}_1 \cdot \vec{l}$，故 $D(\hat{R}_j^{-1}\vec{l}, \hat{E})$ 的第一个对角元素对应的不是 $\vec{k}_1 \cdot \vec{l}$ 而是 $R_j\vec{k}_1 \cdot \vec{l}$。故 $D(\vec{l}, \hat{E})$ 的表式(9.38)中必同时含有 $\vec{k}_1$ 和 $\hat{R}_j\vec{k}_1$ 所对应的对角矩阵元(且含两种矩阵元的次数相等)，才能和 $D(\hat{R}_j^{-1}\vec{l}, \hat{E})$ 有相同的迹。让 $\hat{R}_j$ 取遍整个点群 G_0，就证明了 $D(\vec{l}, \hat{E})$ 中含有 $\{\vec{k}_1\}$ 中所有波矢 $\vec{k}_j$ $(j=1,2,\cdots q)$ 所对应的表示矩阵元，并且每个 $\vec{k}_j$ 被包含的次数相同。

(4)若 $\vec{k}_1$ 不在布里渊区的特殊对称点上，即 $P(\vec{k}_1)$ 只有一个元素 $\hat{E}$，则共有 $q=h$ 个波矢 $\vec{k}_j$ 被包含，每个被包含一次[注意 $D(S)$ 不可约]，即式(9.39)中的 $d=1$；若 $\vec{k}_1$ 在特殊点上，则 γ 个 $\hat{p}_n$ 都给出 $\hat{p}_n\vec{k}_1 = \vec{k}_1 + \vec{h}_n$，在 $D(\vec{l}, \hat{E})$ 中它们对应相同的表示元 $\exp[-i\vec{k}_1 \cdot \vec{l}]$。至于这种表示元被包含的次数(换言之，式(9.39)中基矢 $\psi_{1\mu}(\vec{x})$ 的个数)d，只能是 $\vec{k}_1$ 的小群 $S(\vec{k}_1)$ 的某些不可约表示的维度(以后会证明，这是 $D(S)$ 的不可约性所要求的)。再由上述可知，波矢星 $\{\vec{k}_1\}$ 中 q 个 $\vec{k}_j$ 的表示元都分别被 $D(\vec{l}, \hat{E})$ 包含 d 次。亦即：表示 $D(S)$ 的基 $\psi_{j\mu}(\vec{x})$ 中，含有 $j=1,2,\cdots q$ 和 $\mu=1,2,\cdots d$ 的共 qd 个基矢。

(5)不可约表示 $D(S)$ 的基中不能含有 $\{\vec{k}_1\}$ 以外的波矢 $\vec{k}'$ 对应的基矢。因为，否则，将含有 $\{\vec{k}'\}$ 中所有波矢对应的基矢，而这两套基矢不可能被空间群的元素 $\hat{g}(\vec{\tau}, \hat{R})$ 混合起来，已如式(9.41)、(9.30)和(9.25)所述。所以，含有两个或两个以上的波矢星所对应的基矢的表示必是可约的。

2. 不可约表示矩阵 $D(\vec{\tau}, \hat{R})$ 的结构：

设 $\vec{k}_1$ 的小群 $S(\vec{k}_1)$ 有一个(平移表示标志为 $\vec{k}_1$ 的)d 维不可约表示 $D_{11}(\vec{\alpha}_n, \hat{p}_n)$

$$\hat{P}(\vec{\alpha}_n, \hat{p}_n)\psi_{1\mu}(\vec{x}) = \sum_{\nu=1}^{d}\psi_{1\nu}(\vec{x})[D_{11}(\vec{\alpha}_n, \hat{p}_n)]_{\nu\mu} \qquad (9.45)$$

式中 $D_{11}(\vec{\alpha}_n, \hat{p}_n)$ 是 $d \times d$ 的小矩阵。

(1)由前述，表示 $D(S)$ 中，群元 $\hat{g}(\vec{\tau}, \hat{R})$ 的表示矩阵 $D(\vec{\tau}, \hat{R})$

的元素可写为$[D_{ij}(\vec{\tau},\hat{R})]_{\nu\mu}$:

$$\hat{P}(\vec{\tau},\hat{R})\psi_{j\mu}(\vec{x})=\sum_{i\nu}\psi_{i\nu}(\vec{x})[D_{ij}(\vec{\tau},\hat{R})]_{\nu\mu} \tag{9.46}$$

其中

星$\{\vec{k}_1\}$中不同波矢的指标 $i,j=1,2,\cdots q$

群 $S(\vec{k}_1)$ 不可约表示 $D_{11}\{\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n\}$的不同基矢的指标 $\mu,\nu=1,2,\cdots d$。

表示 $D(S)$的维度 $\qquad m=qd \qquad (9.47)$

(2)我们现在来求$[D_{ij}(\vec{\tau},\hat{R})]_{\nu\mu}$:

由式(9.41):

$$\hat{P}(\vec{\tau},\hat{R})\psi_{j\mu}(\vec{x})=\hat{P}(\vec{\tau},\hat{R})\hat{P}(\vec{t}_j,\hat{R}_j)\psi_{1\mu}(\vec{x}) \tag{9.48}$$

我们总能找到$\hat{g}(\vec{t}_k,\hat{R}_k)$和$\hat{g}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$使满足

$$\hat{g}(\vec{\tau},\hat{R})\hat{g}(\vec{t}_j,\hat{R}_j)=\hat{g}(\vec{t}_k,\hat{R}_k)\hat{g}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n) \tag{9.49}$$

这是因为上式左端的乘积元素总应存在于式(9.37)右端的某个左陪集中(注意:$\vec{t}_j$和$\vec{t}_k$沿晶格基矢方向的投影都小于1,而$\vec{\tau}$和$\vec{\alpha}_n$的投影则可大于1)。于是,代入式(9.49)、(9.45)和(9.41),式(9.48)化为:

$$\begin{aligned}\hat{P}(\vec{\tau},\hat{R})\psi_{j\mu}(\vec{x})&=\hat{P}(\vec{t}_k,\hat{R}_k)\hat{P}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)\psi_{1\mu}(\vec{x})\\&=\hat{P}(\vec{t}_k,\hat{R}_k)\sum_{\nu}\psi_{1\nu}(\vec{x})[D_{11}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)]_{\nu\mu}\\&=\sum_{\nu}\psi_{k\nu}(\vec{x})[D_{11}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)]_{\nu\mu}\end{aligned} \tag{9.50}$$

比较式(9.46)和(9.50),得到

$$[D_{ij}(\vec{\tau},\hat{R})]_{\nu\mu}=\delta_{ik}[D_{11}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)]_{\nu\mu} \tag{9.51}$$

换言之,$D(S)$由 $q\times q$ 个 $d\times d$ 的小矩阵 $D_{ij}(\vec{\tau},\hat{R})$构成:

$$D(\vec{\tau},\hat{R})=\begin{bmatrix} D_{11}(\vec{\tau},\hat{R}) & D_{12}(\vec{\tau},\hat{R})\cdots & \\ D_{21}(\vec{\tau},\hat{R}) & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ D_{q1}(\vec{\tau},\hat{R}) & \cdots & D_{qq}(\vec{\tau},\hat{R}) \end{bmatrix} \tag{9.52}$$

其中 $$D_{ij}(\vec{\tau},\hat{R})=\delta_{ik}D_{11}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n) \tag{9.53}$$

上式右端的下标 k,n 取值参照(9.49)。即 $D(\vec{\tau},\hat{R})$中的这些 $d\times d$ 小矩阵都是小群 $S(\vec{k}_1)$的不可约表示矩阵 $D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})$，而第 j 列的 q 个小矩阵中，只有第 k 个小矩阵 $D_{kj}(\vec{\tau},\hat{R})$不为零而为 $D_{11}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$，$j$ 和 k 的关系及$(\vec{\tau},\hat{R})$和$(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$的关系同时由式(9.49)所决定。

(3)对于给定的$(\vec{\tau},\hat{R})$，列指标 j 改变为 $j'\neq j$ 时，$(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$可能改变，也可能不变；但据表示的么正性可证，相应的 k 一定改变为 $k'\neq k$。所以，不仅 $D(\tau,R)$的每列中，而且每行中也仅一个不为零的 $D_{11}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$小矩阵。

3. 表示的不可约性和完全性

(1)群 S 表示 $D(S)$不可约的充要条件是群 $S(\vec{k}_1)$的表示 $D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})$的不可约性。简证如下：

若 D_{11} 可约，则存在非常数的 $d\times d$ 矩阵 Y_d 和所有 $D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})$对易，故 $m\times m$ 的非常数直乘矩阵 $1_q\times Y_d$ 和所有 $D(\vec{\tau},\hat{R})$对易；从而 $D(S)$可约；

反之，若 $D(S)$可约，则有非常数矩阵 X 与所有 $D(\vec{\tau},\hat{R})$对易，从而可对 X 的形式作出如下的判断，并据以证明 D_{11} 可约：

式(9.38)表明$[D(\vec{l},\hat{E})_{ij}]_{\mu\nu}=(\delta_{ij}\cdot\lambda_j)(1)_{\mu\nu}$[其中 $\lambda_j=e^{-i\vec{k}_j\cdot\vec{l}}$]，即 $D(\vec{l},\hat{E})$为 q 维对角矩阵和 d 维单位矩阵的直乘形式。于是由 X 与这种 $D(\vec{l},\hat{E})$的对易知

$$[X_{ij}]_{\mu\nu}=(1)_{ij}(Y_j)_{\mu\nu}$$

即 X 为准对角矩阵，沿对角线上排着 q 个 d 维矩阵$Y_1,Y_2,\cdots Y_q$。

下面可证明 $Y_1=Y_2=Y_3=\cdots=Y_q$。试看式(9.51)中 $j=1$，从而 $\hat g(\vec t_j,\hat R_j)=\hat E$ 的情况。当 $\hat R=\hat R_s$ $(s=2,3,\cdots q)$ 时据(9.49)有 $k=s$，$n=1$，从而有：$D_{i1}(\vec t_s,\hat R_s)=\delta_{is}D_{11}(0,\hat E)=\delta_{is}(1)$。

于是，X 与 $D(\vec t_s,\hat R_s)$ 的乘积

$$(XD)_{s1}=\sum_i X_{si}D_{i1}=\sum_i \delta_{si}Y_i\delta_{is}=Y_s$$

$$(DX)_{s1}=\sum_i D_{si}X_{i1}=\sum_i D_{si}\delta_{i1}Y_i=D_{s1}Y_1=Y_1$$

故由 X 与 $D(\vec t_s,\hat R_s)$ 的对易知 $Y_s=Y_1$；最后，式(9.51)和(9.49)给出

$$D_{i1}(\vec\beta,\hat p)=\delta_{i1}\cdot D_{11}(\vec\beta,\hat p)$$

故由 X 和 $D(\vec\beta,\hat p)$ 的对易知 Y_1 与 $D_{11}(\vec\beta,\hat p)$ 对易，即 D_{11} 可约。

(2)由上述知，表示 $D(S)$ 虽由$\{\vec k_1\}$标志，但它完全由 $\vec k_1$ 的波矢群 $S(\vec k_1)$ 的表示 $D_{11}(\vec\alpha,\hat p)$ 所决定，D_{11} 称为空间群 S 的小表示。因而，我们可在第一布里渊区内定义一个限制体积，它包含那些不属于同一波矢星的所有点。例如只包含$\{\vec k_1\}$中的 $\vec k_1$ 一点，$\{\vec k_1{}'\}$中的 $\vec k_1{}'$一点等。然后，找出这些点 $\vec k_1,\vec k_1{}',\cdots$ 所对应的波矢群 $S(\vec k_1)$，$S(\vec k_1')$，$\cdots$ 对于这样选定的$\vec k$，波矢群 $S(\vec k)$ 由(9.34)知它有 $N\gamma$ 个群元，故它的全部不等价不可约表示的维度平方和为 $N\gamma$，就它们对其平移子群表示而言，总共有 N 个不同的 $\vec k$ 作为标志，在这些不可约表示中，只有那些对其平移子群的表示的标志为这个给定的 $\vec k$ 的、群 $S(\vec k)$ 的不可约表示 $D^{\vec k\lambda}(\vec\alpha,\hat p)$才可作为 $D_{11}(\vec\alpha,\hat p)$决定群 S 的不可约表示，称为允许表示[注意群 $S(\vec k)$ 的点群 $P(\vec k)$ 的元素 $\hat p$ 保持 $\vec k$ 等价不变，即它诱导的$\{\vec k\}=\vec k$]。表示 $D^{\vec k\lambda}(\vec\alpha,\hat p)$本身也就是群 $S(\vec k)$的小表示，从而它的维度为 d_λ。因为平移操作的表示 $D^{\vec k\lambda}(\vec\alpha,\hat E)=\exp(-i\vec k\cdot\vec\alpha)$对表示的所有基矢都是一个这样的相因子，所以联系于这个 $\vec k$ 的所有允许表示维度平方和 $\sum_\lambda d_\lambda^2=\gamma$（注意它正好等于 $N\gamma$ 的 $\frac{1}{N}$），即等于式(9.35)中群 $P(\vec k)$的阶。于是，以这些允许表示作为小表

示 D_{11} 所决定的空间群 S 的全部不等价不可约表示 $D(S)=D^{\{\vec{k}\}\lambda}(\vec{\tau},\hat{R})$的维度平方和正好等于空间群 S 的阶数 Nh:

$$\sum_{\text{限制区}\vec{k}}\sum_{\lambda}(qd_{\lambda})^2=\sum_{\text{限制区}\vec{k}}q^2\gamma=\sum_{\text{限制区}\vec{k}}qh=\sum_{\text{第一区}\vec{k}}h=Nh \tag{9.54}$$

上式推导中还用到了式(9.33)。所以,这些表示 $D(S)$已是群 S 的全部不等价不可约表示。

综上所述,为找全部 $D(S)$,只需在限制区内选择所有 $\vec{k}$ 点。而由于限制区中一般点 $\vec{k}$ 的$\{\vec{k}\}$有 h (点群 G_0的阶)支,故限制体积为第一布里渊体积的 $1/h$;同时,一般我们并不需要作出群 S 的不可约表示 $D(S)$,而只需要知道群 $S(\vec{k}_1)$的不可约表示 D_{11}[记住表示维度(即简并度)的关系式(9.47)];还有,为了确定表示 D_{11},只需列出群 $S(\vec{k}_1)$的 $(\gamma-1)$个元素 $\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$ $(n\neq 1)$及 $\hat{g}(\vec{l},\hat{E})=\hat{T}(\vec{l})$的表示特征标即可,因为其一般元素 $\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$的表示特征标就是$\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$的表示特征标乘以 $\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}]$ 。

第三节 点式空间群的表示

本节首先说明对点式空间群 S,其小表示 $D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})$ —— $\vec{k}_1$ 小群 $S(\vec{k}_1)$的允许不可约表示可以归结为 $\vec{k}_1$ 的点群 $P(\vec{k}_1)$的不可约表示乘以平移表示因子 $\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{\alpha}]$。然后举一个简单的平面正方晶格例子说明前节讨论的群 S 的不可约表示及某些表示矩阵 $D(\vec{\tau},\hat{R})$的具体形式。

一、群 $S(\vec{k}_1)$的允许不可约表示 $D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})$

1. 设 $\Gamma(\hat{p})$是 $\vec{k}_1$ 的点群$P(\vec{k}_1)$的一个 d 维不可约表示,则当 $\vec{k}_1$ 的小群 $S(\vec{k}_1)$为点式空间群时,其允许不可约表示为

$$D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{\alpha}]\,\Gamma(\hat{p}) \tag{9.55}$$

< 证 > 对应群 $S(\vec{k}_1)$ 中两元素的乘积

$$\hat{g}(\vec{\alpha},\hat{p})\hat{g}(\vec{\alpha}',\hat{p}')=\hat{g}(\vec{\alpha}+\hat{p}\vec{\alpha}',\hat{p}\hat{p}')$$

由式(9.55)有:

$$D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})D_{11}(\vec{\alpha}',\hat{p}')=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{\alpha}]\,\Gamma(\hat{p})\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{\alpha}']\,\Gamma(\hat{p}')$$

$$=\exp[-i\vec{k}_1\cdot(\vec{\alpha}+\vec{\alpha}')]\,\Gamma(\hat{p}\hat{p}')$$

和 $$D_{11}(\vec{\alpha}+\hat{p}\vec{\alpha}',\hat{p}\hat{p}')=\exp[-i\vec{k}_1\cdot(\vec{\alpha}+\hat{p}\vec{\alpha}')]\,\Gamma(\hat{p}\hat{p}')$$

但由式(9.31)有:

$$\exp[-i\vec{k}_1\cdot\hat{p}\vec{\alpha}']=\exp[-i(\hat{p}^{-1}\vec{k}_1)\cdot\vec{\alpha}']$$

$$=\exp[-i(\vec{k}_1+\vec{h}_p)\cdot\vec{\alpha}']=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{\alpha}']\exp[-i\vec{h}_p\cdot\vec{\alpha}']$$

故 $$D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})D_{11}(\vec{\alpha}',\hat{p}')=D_{11}(\vec{\alpha}+\hat{p}\vec{\alpha}',\hat{p}\hat{p}')\exp[i\vec{h}_p\cdot\vec{\alpha}'] \qquad (9.56)$$

式(9.56)右端的因子 $\exp[i\vec{h}_p\cdot\vec{\alpha}']$,对点式空间群必为 1,因为 $\vec{\alpha}'$ 必为整数平移量 $\vec{l}$ (见 9.36 式)并有关系式(9.19);若 $S(\vec{k}_1)$ 为非点式空间群,但 $\vec{k}_1$ 在布里渊区内,它亦必为 1,因 $\vec{h}_p$ 这时为零。在这两种情况下,式(9.55)都是成立的,仅当 $S(\vec{k}_1)$ 为非点式空间群且 $\vec{k}_1$ 在第一布里渊区表面上时,式(9.55)不成立,我们将在以后讨论。

2. 点式空间群 $S(\vec{k}_1)$ 允许的不可约表示基、式(9.39)的 $\psi_{1\mu}(\vec{x})$ 也是点群 $P(\vec{k}_1)$ 元素 $\hat{p}_n=\hat{g}(0,\hat{p}_n)$ 的不可约表示 $\Gamma(\hat{p}_n)$ 的基:

< 证 > 由式(9.45)和式(9.55),当 $\vec{k}_1$ 的小群 $S(\vec{k}_1)$ 为点式空间群时,在其元素 $\hat{g}(\vec{l}_n,\hat{p}_n)$ 的诱导下,其不可约表示基 $\psi_{1\mu}(\vec{x})$ 的变化为:

$$\psi_{1\mu}(\vec{x})\longrightarrow\hat{p}(\vec{l}_n,\hat{p}_n)\psi_{1\mu}(\vec{x})=\sum_{\nu}\psi_{1\nu}(\vec{x})[D_{11}(\vec{l}_n,\hat{p}_n)]_{\nu\mu}$$

$$=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}_n]\sum_{\nu}\psi_{1\nu}(\vec{x})\Gamma_{\nu\mu}(\hat{p}_n) \qquad (9.57)$$

另方面，由 $\psi_{1\mu}(\vec{x})$ 的表达式(9.39)及其标量函数性有：

$$\hat{p}(\vec{l}_n,\hat{p}_n)\psi_{1\mu}(\vec{x})=\psi_{1\mu}[\hat{g}(\vec{l}_n,\hat{p}_n)^{-1}\vec{x}]=\psi_{1\mu}(\hat{p}_n^{-1}\vec{x}-\hat{p}_n^{-1}\vec{l}_n)$$

$$=\exp[i\vec{k}_1\cdot(\hat{p}_n^{-1}\vec{x}-\hat{p}_n^{-1}\vec{l}_n)]\,u_{1\mu}(\hat{p}_n^{-1}\vec{x}-\hat{p}_n^{-1}\vec{l}_n)$$

$$=\exp[-i\hat{p}_n\vec{k}_1\cdot\vec{l}_n]\exp[i\vec{k}_1\cdot\hat{p}_n^{-1}\vec{x}]\,u_{1\mu}(\hat{p}_n^{-1}\vec{x}) \tag{9.58}$$

$$=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}_n]\hat{p}_n\{\exp[i\vec{k}_1\cdot\vec{x}]\,u_{1\mu}(\vec{x})\}$$

$$=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}_n]\hat{p}_n\psi_{1\mu}(\vec{x}) \tag{9.59}$$

比较(9.57)和(9.59)，我们得到：

$$\hat{p}_n\psi_{1\mu}(\vec{x})=\psi_{1\mu}(\hat{p}_n^{-1}\vec{x})=\sum_{\nu}\psi_{1\nu}(\vec{x})\Gamma_{\nu\mu}(\hat{p}_n) \tag{9.60}$$

得证

可见，在这种情况下，空间群不可约表示基 $\psi_{1\mu}(\vec{x})$ 既是布洛赫函数，又是点群 $P(\vec{k}_1)$ 不可约表示的基。

二、二维空间群 C_{4v}^1 的不可约表示

一个基元为正方形的 P 型正方晶格如图 9.4 所示。它的空间

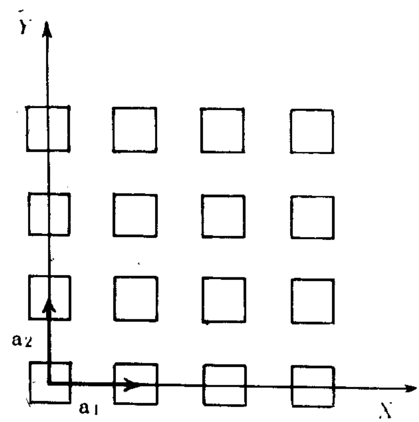


图 9.4 基元为正方形的P型正方晶格

群是二维群 C_{4v}^1。其第一布里渊区及相应的波矢星$\{\vec{k}\}$,点群 $P(\vec{k})$ 已分别如图 9.1、图 9.3 及表 9.1 所示。

我们定义此空间群的结晶点群 C_{4v} 的 8 个操作如下:

$$\begin{matrix} \hat{R}_1 & \hat{R}_2 & \hat{R}_3 & \hat{R}_4 & \hat{R}_5 & \hat{R}_6 & \hat{R}_7 & \hat{R}_8 \\ \hat{E} & \hat{c}_4 & \hat{c}_4^2 & \hat{c}_4^3 & \hat{\sigma}_1 & \hat{\sigma}_2 & \hat{\sigma}_3 & \hat{\sigma}_4 \end{matrix}$$

注意这里的 $\hat{c}_4^n$ $(n=1,2,3)$定义为绕过 $\vec{k}=0$ 的 Γ 点的 Z 轴顺时针旋转$(n\pi/2)$角,$\hat{\sigma}_p$ $(p=1,2,3,4)$对应的反映面分别过图 9.1 中的 $k_x, k_{xy}, k_y, k_{\bar{x}y}$ 诸轴。于是,我们得到群乘法表如表 9.3 所示。

表 9.3 群C_{4v}的乘法表

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
R_1	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
R_2	R_2	R_3	R_4	R_1	R_8	R_5	R_6	R_7
R_3	R_3	R_4	R_1	R_2	R_7	R_8	R_5	R_6
R_4	R_4	R_1	R_2	R_3	R_6	R_7	R_8	R_5
R_5	R_5	R_6	R_7	R_8	R_1	R_2	R_3	R_4
R_6	R_6	R_7	R_8	R_5	R_4	R_1	R_2	R_3
R_7	R_7	R_8	R_5	R_6	R_3	R_4	R_1	R_2
R_8	R_8	R_5	R_6	R_7	R_2	R_3	R_4	R_1

为找到群 C_{4v}^1 的全部不可约表示,我们只需考虑限制区 ΓXM 内的代表点,此区为第一布里渊区的 1/8。同时,习惯上我们将特殊点(例如 Γ)的第 λ 个小表示 D_{11}^{λ}用该点符号加下标 λ 表示(如 Γ_λ)。

1. 点 Γ: $\vec{k}_1=0$,是原点。

波矢星$\{0\}$即原点,$q=1$;群 $P(\vec{k}_1)=S(\vec{k}_1)/T_{\vec{l}}$为点群 C_{4v}。

空间群表示 $D^{\lambda}(\vec{l},\hat{R})=$ 小表示 $D_{11}^{\lambda}(\vec{l},\hat{R})=\Gamma_\lambda(\vec{l},\hat{R})$

$$=\exp[-i0\cdot\vec{l}]\,\Gamma_\lambda(\hat{R})=\Gamma_\lambda(\hat{R})。$$

其中 $\Gamma_\lambda\ (\lambda=1,2,\cdots5)$ 为点群 C_{4v} 的不可约表示。如表 9.4 所示。

表 9.4 群 C_{4v}^1 在 $\vec{k}=0$ 点的不可约表示

	$g(\vec{l}_n,E)$	$g(0,C_4)$	$g(0,C_2)$	$g(0,C_4^3)$	$g(0,\sigma_1)$	$g(0,\sigma_2)$	$g(0,\sigma_3)$	$g(0,\sigma_4)$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
Γ_3	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
Γ_4	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
Γ_5	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}$

2. 点 $M:\vec{k}_1=(1/2,1/2)$，是边界上一个顶点。

群 C_{4v} 的 8 个操作 $\hat{R}_i$ 把点变到自已或第一布里渊区的其它三个顶点，而它们都和点 M 等价，故群 $P(\vec{k}_1)=C_{4v}$；$\{\vec{k}_1\}$的 $q=1$。

空间群表示 $D(\vec{l},\hat{R})=$ 小表示$D_{11}(\vec{l},\hat{R})$，它也有五种：

$$M_\lambda(\vec{l},\hat{R})=D_{11}^{\lambda}(\vec{l},\hat{R})=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}]\,\Gamma_\lambda(\hat{R})=\pm\Gamma_\lambda(\hat{R})\quad(\lambda=1,2,\cdots5)$$

这里 $\Gamma_\lambda(\hat{R})$仍是群 C_{4v} 的不可约表示。当 $\vec{l}=l_x\vec{a}_1+l_y\vec{a}_2$ 的 (l_x+l_y) = 偶时，上式右端取正号；否则取负号。

3. 一般点：$\vec{k}_1=(k_x,k_y)$

$\{\vec{k}_1\}$的 $q=8$；群 $P(\vec{k}_1)=c_1$ 只有恒元 $\hat{E}$ 一个元素，因而只有一个一维 $(d=1)$ 不可约表示$\Gamma(\hat{E})=1$，故小表示：

$$D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})=D_{11}(\vec{\alpha},\hat{E})=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{\alpha}]\cdot1=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{\alpha}]$$

(式中 $\vec{\alpha}$ 现只能为晶格矢量)。

空间群 C_{4v}^1 在一般 $\vec{k}_1$ 点的不可约表示 $D(\vec{l},\hat{R})$，因而只有一个 8 维的 $(m=qd=8\times1=8)$。决定其矩阵元的式(9.53)及(9.49)现成为：

$$D_{ij}(\vec{l},\hat{R})=\delta_{ik}\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{\alpha}]$$

及
$$\hat{g}(\vec{l},\hat{R})g(0,\hat{R}_j)=\hat{g}(0,\hat{R}_k)\hat{g}(\vec{\alpha},\hat{E})$$

由之导出
$$\hat{g}(\vec{l},\hat{R}\hat{R}_j)=\hat{g}(\hat{R}_k\vec{\alpha},\hat{R}_k)$$

$$\text{或}\begin{cases}\hat{R}_k=\hat{R}\hat{R}_j\\ \vec{\alpha}=\hat{R}_k^{-1}\vec{l}\end{cases}$$

及第 j 列元素 $D_{ij}(\vec{l},\hat{R})=\delta_{ik}\exp[-i\vec{k}_1\cdot\hat{R}_k^{-1}\vec{l}]=\delta_{ik}\exp[-i\hat{R}_k\vec{k}_1\cdot\vec{l}]$

举 $D(\vec{l},\hat{E})$ 和 $D(0,\hat{C}_2)$ 为例：

A. 因 $\hat{R}=\hat{E}$，故 $\hat{R}_k=\hat{R}_j$ 即 $k=j$

故 $D_{ij}(\vec{l},\hat{E})=\delta_{ij}\exp[-i\hat{R}_j\vec{k}_1\cdot\vec{l}]$

$$\text{即 } D(\vec{l},\hat{E})=\begin{bmatrix}\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}] & & & \\ & \exp[-i\hat{R}_2\vec{k}_1\cdot\vec{l}] & & \\ & & \ddots & \\ & & & \exp[-i\hat{R}_8\vec{k}_1\cdot\vec{l}]\end{bmatrix}$$

B. 因 $\hat{R}=\hat{c}_2=\hat{R}_3$，$\hat{R}_3\hat{R}_j=\hat{R}_k$。据群乘法表 9.3，不为零的矩阵元 $D_{kj}(0,\hat{c}_2)$ 的下标 (k,j) 有：(3,1)，(4,2)，(1,3)，(2,4)，(7,5)，(8,6)，(5,7)，(6,8)。亦即

$$D(0,\hat{c}_2)=\begin{bmatrix}\begin{matrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{matrix} & 0\\ 0 & \begin{matrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{matrix}\end{bmatrix}$$

类似地，可作出 $D(0,\hat{R}_i)$ $(i=1,2,\cdots 8)$。空间群 C_{4v}^{1} 在一般 $\vec{k}$ 点的这个唯一表示的矩阵就由 $D(\vec{l},\hat{E})$ 和 8 个 $D(0,\hat{R}_i)$ 决定[其中，$D(0,\hat{R}_1)=D(0,\hat{E})$ 是 8×8 的单位矩阵]，因为其一般群元的表示

$$D(\vec{l},\hat{R}_i)=D(\vec{l},\hat{E})D(0,\hat{R}_i) \qquad (i=1,2,\cdots 8)$$

4. Δ 点：$\vec{k}_1=(k_x,0)$，是沿 ΓX 线上的一般点。

$\{\vec{k}_1\}$ 的 $q=4$，包括 $\hat{R}_1\vec{k}_1,\hat{R}_2\vec{k}_1,\hat{R}_3\vec{k}_1$ 和 $\hat{R}_4\vec{k}_1$ 四支翅。群 $P(\vec{k}_1)$ 为群 $C_{1h}=\{\hat{E},\hat{\sigma}_1\}=\{\hat{R}_1,\hat{R}_5\}$，它有两个一维 $(d=1)$ 不可约表示 Γ_1 和 Γ_2，特征标如下：

c_{1h}	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_1$
Γ_1	1	1
Γ_2	1	-1

小表示：$\Delta_1(\vec{l},\hat{p})=\exp[-i2\pi k_x l_x]\Gamma_1(\hat{p})$

$$\Delta_2(\vec{l},\hat{p})=\exp[-i2\pi k_x l_x]\Gamma_2(\hat{p})$$

空间群 C_{4v}^{1} 在 Δ 点的不可约表示 $D^{\lambda}(\vec{l},\hat{R})$ 有两个 $(\lambda=1,2)$，都是 4 维的。举 $D^{\lambda}(0,\hat{c}_4)$ 和 $D^{\lambda}(0,\hat{\sigma}_3)$ 为例：

A. $\hat{c}_4=\hat{R}_2$：式 (9.49) 现成为

$$\hat{g}(0,\hat{R}_2)g(0,\hat{R}_j)=\hat{g}(0,\hat{R}_k)g(\vec{\alpha},\hat{p})$$

根据群 $P(\vec{k}_1)=\{\hat{R}_1,\hat{R}_5\}$ 及群乘法表，式 (9.32) 中 R_j 的 j 可取 1,2,3,4：

$$\begin{cases} j=1: \hat{R}_2\hat{R}_j=\hat{R}_2=\hat{R}_2\hat{R}_1=\hat{R}_k\hat{p} \\ \quad 2: \qquad \hat{R}_3=\hat{R}_3\hat{R}_1 \\ \quad 3: \qquad \hat{R}_4=\hat{R}_4\hat{R}_1 \\ \quad 4: \qquad \hat{R}_1=\hat{R}_1\hat{R}_1 \end{cases}$$

即不为 0 的 $D_{kj}^{\lambda}(0, \hat{c}_4)$ 的下标 (k, j) 有：(2,1)，(3,2)，(4,3)，(1,4)。四个 $\hat{g}(\vec{\alpha}, \hat{p})$ 中的 $\hat{p}$ 都是 $\hat{R}_1 = \hat{E}$（$\hat{R}_5 = \hat{\sigma}_1$ 不能满足要求）且 $\vec{\alpha}$ 显然为零。

因 $\Gamma_\lambda(\hat{E}) = 1 \quad (\lambda = 1, 2)$，故

$$D^\lambda(0, \hat{c}_4) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad (\lambda = 1, 2)$$

B. $\hat{\sigma}_3 = \hat{R}_7$：现在式(9.49)给出

$$\hat{R}_7\hat{R}_1 = \hat{R}_7 = \hat{R}_3\hat{R}_5$$

$$\hat{R}_7\hat{R}_2 = \hat{R}_8 = \hat{R}_2\hat{R}_5$$

$$\hat{R}_7\hat{R}_3 = \hat{R}_5 = \hat{R}_1\hat{R}_5$$

$$\hat{R}_7\hat{R}_4 = \hat{R}_6 = \hat{R}_4\hat{R}_5$$

即四个 $\hat{g}(\vec{\alpha}, \hat{p})$ 都是 $\hat{g}(0, \hat{R}_5) = g(0, \hat{\sigma}_1)$。注意到 $\Gamma_1(\hat{\sigma}_1) = 1$，$\Gamma_2(\hat{\sigma}_1) = -1$，我们得到

$$D^\lambda(0, \hat{\sigma}_3) = \pm \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{pmatrix} \lambda = 1 \text{ 时，取正号} \\ 2 \text{ 时，取负号} \end{pmatrix}$$

这样得到的空间群 C_{4v}^1 在 Δ 点的不可约表示矩阵见表 9.5。

5. $\sum$ 点：$\vec{k}_1 = (k_x, k_x)$，即沿 ΓM 线上的一般点。

$\{\vec{k}_1\}$ 也有 $q = 4$，群 $P(\vec{k}_1) = \{\hat{E}, \hat{\sigma}_2\}$ = 群 C_{1h}。情况完全类似于 Δ 点，只是要在群 $P(\vec{k}_1)$ 中用 $\hat{\sigma}_2$ 替换 $\hat{\sigma}_1$。

6. Z 点：$\vec{k}_1 = (1/2, k_y)$，即沿 XM 边界线上一般点。

$\{\vec{k}_1\}$ 也有 $q = 4$，群 $P(\vec{k}_1) = \{\hat{E}, \hat{\sigma}_3\}$ = 群 C_{1h}，情况完全类似于 Δ 点。只是要在群 $P(\vec{k}_1)$ 中用 $\hat{\sigma}_3$ 替换 $\hat{\sigma}_1$。

表9.5 群C_{4v}^{1}在Δ点的不可约表示

	$g(\vec{l}, E)$	$g(0, c_4)$	$g(0, c_2)$	$g(0, c_4^3)$	$g(0, \sigma_1)$	$g(0, \sigma_2)$	$g(0, \sigma_3)$	$g(0, \sigma_4)$
D^1	$\begin{bmatrix} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} & & & \\ & e^{-ic_4\vec{k}\cdot\vec{l}} & & \\ & & e^{-ic_2\vec{k}\cdot\vec{l}} & \\ & & & e^{-ic_4^3\vec{k}\cdot\vec{l}} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&0&0&1 \\ 1&0&0&0 \\ 0&1&0&0 \\ 0&0&1&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&0&1&0 \\ 0&0&0&1 \\ 1&0&0&0 \\ 0&1&0&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&1&0&0 \\ 0&0&1&0 \\ 0&0&0&1 \\ 1&0&0&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1&0&0&0 \\ 0&0&0&1 \\ 0&0&1&0 \\ 0&1&0&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&0&0&1 \\ 0&0&1&0 \\ 0&1&0&0 \\ 1&0&0&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&0&1&0 \\ 0&1&0&0 \\ 1&0&0&0 \\ 0&0&0&1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&1&0&0 \\ 1&0&0&0 \\ 0&0&0&1 \\ 0&0&1&0 \end{bmatrix}$
D^2	$\begin{bmatrix} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} & & & \\ & e^{-ic_4\vec{k}\cdot\vec{l}} & & \\ & & e^{-ic_2\vec{k}\cdot\vec{l}} & \\ & & & e^{-ic_4^3\vec{k}\cdot\vec{l}} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&0&0&1 \\ 1&0&0&0 \\ 0&1&0&0 \\ 0&0&1&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&0&1&0 \\ 0&0&0&1 \\ 1&0&0&0 \\ 0&1&0&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&1&0&0 \\ 0&0&1&0 \\ 0&0&0&1 \\ 1&0&0&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1&0&0&0 \\ 0&0&0&-1 \\ 0&0&-1&0 \\ 0&-1&0&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&0&0&-1 \\ 0&0&-1&0 \\ 0&-1&0&0 \\ -1&0&0&0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&0&-1&0 \\ 0&-1&0&0 \\ -1&0&0&0 \\ 0&0&0&-1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0&-1&0&0 \\ -1&0&0&0 \\ 0&0&0&-1 \\ 0&0&-1&0 \end{bmatrix}$

7. X 点：$\vec{k}_1=(1/2,0)$，是边界上一对称点。

$\{\vec{k}_1\}$的 $q=2$，因为相对边界上对应的对称点互相等价。群 $P(\vec{k}_1)=\{\hat{E},\hat{c}_2,\hat{\sigma}_1,\hat{\sigma}_3\}=\{\hat{R}_1,\hat{R}_3,\hat{R}_5,\hat{R}_7\}=$ 群 C_{2v}。它有四个一维 $(d=1)$ 不可约表示 $\Gamma_\lambda(P)$ $(\lambda=1,2,3,4)$。见表 9.6。

表 9.6 群 C_{2v} 的不可约表示

C_{2v}	E	c_2	σ_1	σ_2
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

小表示 $X_\lambda(\vec{l},\hat{p})=\exp[-il_x\pi]\,\Gamma_\lambda(\hat{p})\qquad(\lambda=1,2,3,4)$

空间群 C_{4v}^1 在 X 点的四个表示都是 $m=qd=2\times1=2$ 维的。举 $D^\lambda(0,\hat{c}_4)$和 $D^\lambda(\vec{l},\hat{\sigma}_2)$为例：

A. $\hat{c}_4=\hat{R}_2$：

方程 $\quad\hat{R}_2\hat{R}_j=\hat{R}_k\hat{p}$

这里，因 $\hat{p}=\hat{R}_1,\hat{R}_3,\hat{R}_5,\hat{R}_7$，故可取 $j,k=1,2$。

给出
$$\hat{R}_2\hat{R}_1=\hat{R}_2=\hat{R}_2\hat{R}_1\qquad(\hat{p}=\hat{R}_1=\hat{E})$$
$$\hat{R}_2\hat{R}_2=\hat{R}_3=\hat{R}_1\hat{R}_3\qquad(\hat{p}=\hat{R}_3=\hat{c}_2)$$

故
$$D^\lambda(0,\hat{c}_4)=\begin{bmatrix}0 & \Gamma_\lambda(\hat{c}_2)\\ \Gamma_\lambda(\hat{E}) & 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0 & \pm1\\ 1 & 0\end{bmatrix}$$

注意，这里 $j=1$ 和 2 所对应的 p 不同。参考群 C_{2v} 的特征标表 9.6 可知：$\lambda=1,2$ 时取正号；$\lambda=3,4$ 时取负号。

B. $\hat{\sigma}_2=\hat{R}_6$
$$\hat{R}_6\hat{R}_1=\hat{R}_6=\hat{R}_2\hat{R}_7\qquad(\hat{p}=\hat{R}_7=\hat{\sigma}_3)$$

$$\hat{R}_6\hat{R}_2=\hat{R}_7=\hat{R}_1\hat{R}_7 \qquad (\hat{p}=\hat{R}_7=\hat{\sigma}_3)$$

现在，$j=1$ 和 2 的 $\hat{p}$ 都是 $\hat{R}_7=\hat{\sigma}_3$。

故 $$D^{\lambda}(0,\hat{\sigma}_2)=\begin{bmatrix} 0 & \Gamma_{\lambda}(\hat{\sigma}_3) \\ \Gamma_{\lambda}(\hat{\sigma}_3) & 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 0 & \pm 1 \\ \pm 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{pmatrix} \lambda=1,4\text{时,取正号} \\ 2,3\text{时,取负号} \end{pmatrix}$$

加上 $$D^{\lambda}(\vec{l},\hat{E})=\begin{bmatrix} \exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}] & 0 \\ 0 & \exp[-i\hat{c}_4\vec{k}_1\cdot\vec{l}] \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \exp[-i\pi l_x] & 0 \\ 0 & \exp[-i\pi l_y] \end{bmatrix}$$

得 $$D^{\lambda}(\vec{l},\hat{\sigma}_2)=D^{\lambda}(\vec{l},\hat{E})D^{\lambda}(0,\hat{\sigma}_2)$$

$$=\pm\begin{bmatrix} 0 & \exp[-i\pi l_x] \\ \exp[-i\pi l_y] & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{说明同上})$$

这样得到的 C_{4v}^{1} 群在 X 点的所有不可约表示矩阵见表 9.7 中。

关于空间群 C_{4v}^{1} 的所有各种不可约表示的总结列在表 9.8 中。

表 9.8 空间群 C_{4v}^{1} 不可约表示总结

点	$\vec{k}$	小群 $S(\vec{k})$	点群 $P(\vec{k})$	不可约表示			
				个数	维度	d	q
Γ	$(0,0)$	C_{4v}^{1}	C_{4v}	4	1	1	1
M	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2})$			1	2	2	1
一般	(k_x,k_y)	$T_{\vec{l}}$	C_1	1	8	1	8
Δ	$(k_x,0)$	$g(\vec{l},E),g(\vec{l},\sigma_1)$	C_{1h}	2	4	1	4
Σ	(k_x,k_x)	$g(\vec{l},E),g(\vec{l},\sigma_2)$	C_{1h}'	2	4	1	4
Z	$(\frac{1}{2},k_y)$	$g(\vec{l},E),g(\vec{l},\sigma_3)$	C_{1h}''	2	4	1	4
X	$(\frac{1}{2},0)$	$g(\vec{l},E),g(\vec{l},c_2)$ $g(\vec{l},\sigma_1),g(\vec{l},\sigma_3)$	C_{2v}	4	2	1	2

表9.7　群C_{4v}^{1}在X点的不可约表示

	$g(\vec{l},E)$	$g(0,c_4)$	$g(0,c_2)$	$g(0,c_4^3)$	$g(0,\sigma_1)$	$g(0,\sigma_2)$	$g(0,\sigma_3)$	$g(0,\sigma_4)$
D^1	$\begin{pmatrix} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} & 0 \\ 0 & e^{-ic_4\vec{k}\cdot\vec{l}} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
D^2	$\begin{pmatrix} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} & 0 \\ 0 & e^{-ic_4\vec{k}\cdot\vec{l}} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
D^3	$\begin{pmatrix} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} & 0 \\ 0 & e^{-ic_4\vec{k}\cdot\vec{l}} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
D^4	$\begin{pmatrix} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} & 0 \\ 0 & e^{-ic_4\vec{k}\cdot\vec{l}} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

如前所述，在实际应用中，常常只需要用到小表示及其基矢，因为小表示的 $d=m/q$ 个基矢包含在空间群一个不可约表示的 m 个基矢中，而这 m 个基矢有同一简并本征值。

第四节　晶体的电子态和能带

本节首先从对称群的角度简要介绍能带的基本概念，然后分别介绍自由电子近似和紧束缚近似两种方法。

一、晶体的对称性和电子能带

1. 周期电子势和能带:

采用平移周期势中的独立电子模型，即假定晶体中每个电子独立的在所有原子核和其它电子对它的平均作用势 $\mathcal{V}(\vec{x})$ 中运动。该势具有晶格矢 $\vec{l}$ 平移不变性:

$$\mathcal{V}(\vec{x})=\mathcal{V}(\vec{x}-\vec{l}) \tag{9.61}$$

薛丁格方程为

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}^2+\mathcal{V}(\vec{x})\right]\psi_{\vec{k}}(\vec{x})=\varepsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \tag{9.62}$$

其解____定态波函 $\psi_{\vec{k}}(\vec{x})$ 应是以好量子数准动量 $\vec{k}$ 标志的布洛赫函数(9.29)，故(9.62)化成:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2M}(\vec{\nabla}+i\vec{k})^2-\mathcal{V}(\vec{x})+\varepsilon(\vec{k})\right]u_{\vec{k}}(\vec{x})=0 \tag{9.63}$$

因为 $u_{\vec{k}}(\vec{x})$ 是周期函数，这个微分方程只须利用 $u_{\vec{k}}(\vec{x})$ 在晶格原胞边界上的周期边界条件，在一个晶格原胞内求解。这样群论就使我们把整个晶体即 N 个原胞的问题化为一个晶格原胞 N 个 $\vec{k}$ 值的问题。

对于一个给定的$\vec{k}$值，方程(9.63)有一系列解$\varepsilon_n(\vec{k})$和$u_{n\vec{k}}(\vec{x})=\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{x}]\psi_{\vec{k}}^{(n)}(x)$。对给定的$n$值，$\varepsilon_n(\vec{k})$是$\vec{k}$的连续函数，即当$\vec{k}$连续变化时，$\varepsilon_n(\vec{k})$将连续地在一定的值域内随$\vec{k}$而变化形成一个能带。实际上，在每个能带内$\vec{k}$取准连续变化的$N$个值。

所以，能带形成的基本原因是单电子势$U(\vec{x})$的平移周期性。因$\psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{x})$是平移群不可约表示的基，而这种表示总是一维的，故若不计点群对称(和时间反演简并：见第八节)，则能级是非简并的。

2. 能级在$\vec{k}$空间的对称性和简并度：

晶格还具有点群对称性，从而具有由空间群S表示的对称性。由前两节对空间群不可约表示的讨论知道，属于同一波矢星$\{\vec{k}\}$的各个$\vec{k}_j$ $(j=1,2,3,\cdots q)$所对应的布洛赫函数$\hat{p}(\vec{t}_j,\hat{R}_j)\psi_{1\mu}^{\vec{k}\lambda}(\vec{x})$ $(\mu=1,2,\cdots d_\lambda)$是同一个不可约表示$D^{\{\vec{k}\}\lambda}(\vec{\tau},\hat{R})$的基，即都有相同的能量本征值

$$\varepsilon_{\eta\lambda}(\hat{R}_j\vec{k})=\varepsilon_{\eta\lambda}(\vec{k})\qquad(j=1,2,\cdots q)\tag{9.64}$$

因而$\varepsilon_{\eta\lambda}(\vec{k})$具有被$\{\vec{k}\}$所描述的点群对称性；这里已将$n$写为$\eta\lambda$，$\eta$用以区别变换性$(\lambda)$相同而其它性质可能不同的态。同时，对于给定的$\vec{k}$，例如$\vec{k}_1$，$\varepsilon_{\eta\lambda}(\vec{k}_1)$是$d_\lambda$个$\psi_{1\mu}^{(\eta\lambda)}(\vec{x})$基函数$(\mu=1,2,\cdots d_\lambda)$的共同本征值。亦即，$\varepsilon_{\eta\lambda}(\vec{k}_1)$具有由小群$S(\vec{k}_1)$的允许不可约表示$D^{\vec{k}\lambda}(\vec{\alpha},\hat{p})$[或$S(\vec{k}_1)$为点式群时由点群$P(\vec{k}_1)$的不可约表示$\Gamma_\lambda(\hat{p})$]所决定的$d_\lambda$维简并，于是能级$\varepsilon_{\eta\lambda}(\vec{k})=\varepsilon_{\eta\lambda}(\hat{R}_j\vec{k})$具有$m_\lambda=qd_\lambda$维简并。

3. 能级曲线的相容性：

对于给定的$(\eta\lambda)$，本征值$\varepsilon_{\eta\lambda}(\vec{k})$随$\vec{k}$的变化是连续的。但$\vec{k}$小群$S(\vec{k})$可能在某些特殊$\vec{k}$值处发生转变，有如第四章第三节所述的对称性降低的情况。因而，在以$\vec{k}$为自变量的能谱曲线$\varepsilon_{\eta\lambda}(\vec{k})$即色散曲线中表现出简并度的转变——群$S(\vec{k})$的不可约表示向其子群的不可约表示直和约化，即在对称性转折处表现出相

应波矢群 $S(\vec{k})$ 和其子群的不可约表示间的相容关系。这样的相容关系对于绘制或检验色散曲线是很有用的。

二、自由电子平面波近似法中的能带

1. 自由电子能带

对于晶体中原子的价电子，特别是(离子实半径较小的非过渡)金属中的价电子，式(9.63)中 $V(\vec{x})$ 随 $\vec{x}$ 的变化很小，零级近似下可视为常数，因而可视价电子为自由电子。为了方便，取 $V(\vec{x})=0$。这时方程(9.63)有如下形式的周期解：

$$u_{n\vec{k}}(\vec{x})=V_c^{-1/2}\exp[i\vec{h}_n\cdot\vec{x}] \tag{9.65}$$

$$\varepsilon_n^0(\vec{k})=\frac{\hbar^2}{2M}(\vec{h}_n+\vec{k})^2 \tag{9.66}$$

其中，$\vec{h}_n$ 是倒格矢

$$\vec{h}_n=n_1\vec{a}_1^*+n_2\vec{a}_2^*+n_3\vec{a}_3^* \quad [n=(n_1,n_2,n_3),n_i \text{为整数}] \tag{9.67}$$

注意此方法中的 $u_{n\vec{k}}(\vec{x})=u_n(\vec{x})$ 和 $\vec{k}$ 无关。归一化因子 $V_c^{-1/2}$ 保证 $u_{n\vec{k}}(\vec{x})$ 在体积 $V_c=|(\vec{a}_1\times\vec{a}_2)\cdot\vec{a}_3|$ 的一个晶格原胞内归一化[1)]。这是最方便的，因为利用周期性可以将大多数积分均化为原胞内的积分，如后述。

由式(9.29)和(9.65)，完全的波函数是自由电子平面波的形式：

$$\psi_k^{(n)}(\vec{x})=V_c^{-1/2}\cdot\exp[i(\vec{h}_n+\vec{k})\cdot\vec{x}] \tag{9.68}$$

其中 $\vec{k}$ 取值限于第一布里渊区内，称为约化区方案。如图 9.5(a)中一维晶体的各 $\varepsilon_n^0(\vec{k})$ 曲线所示意，每个 $\varepsilon_n^0(\vec{k})$ 对应于一个确定的 $\vec{h}_n$，其顶点在 $\vec{k}=-\vec{h}_n$ 处。限制 $\vec{k}$ 在第一区内的结果，使 $\varepsilon^0(\vec{k})$ 成

---

1) 也可就晶格单胞来做。但所得的状态数要除以有心单胞所含的阵点数，才能和用原胞做出的结果一致。

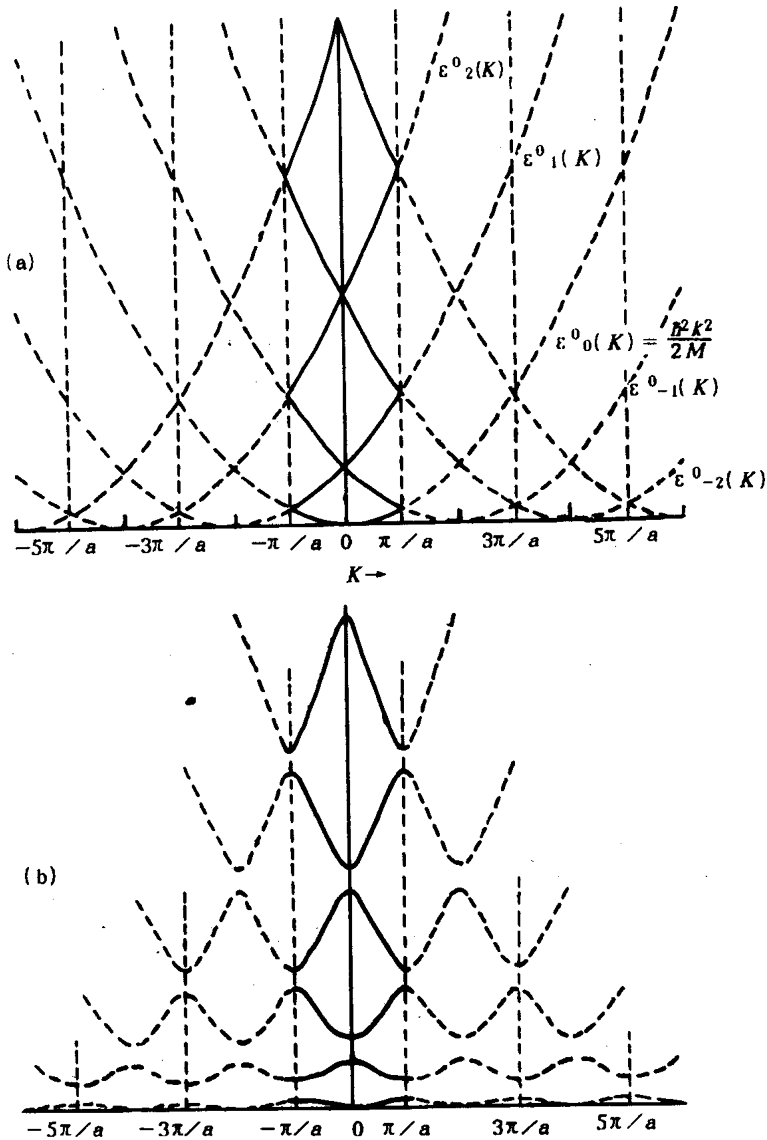


图 9.5 一维晶体的能带

(a) 自由电子近似　　(b) 计入周期势修正

为 $\vec{k}$ 的多值函数 $\varepsilon_n^0(\vec{k})$ $(n=1,2,\cdots)$，对应于不同的能带；在所谓"扩展区方案"中，$\varepsilon^0(\vec{k})$就是顶点在 $\vec{k}=0$ 的抛物线，而 $\vec{k}$ 可取第一区外的值，从而也能得到各能带的值。不同能带中相差倒格矢的两个 $\vec{k}$ 值属于同一种不可约表示。所以两种方案都能反映存在多个能带、每个能带中所有 N 个 $\vec{k}$ 值都取遍的客观事实。

下面分别讨论简单二维正方和三维立方晶格的自由电子能带。

(1)二维简单正方晶格的能带

它是三维空间 $k_x-k_y-\varepsilon(\vec{k})$中的曲面。习惯上用此曲面沿第一布里渊区各种对称线的截面来显示它。图 9.6 给出了沿 ΓX,

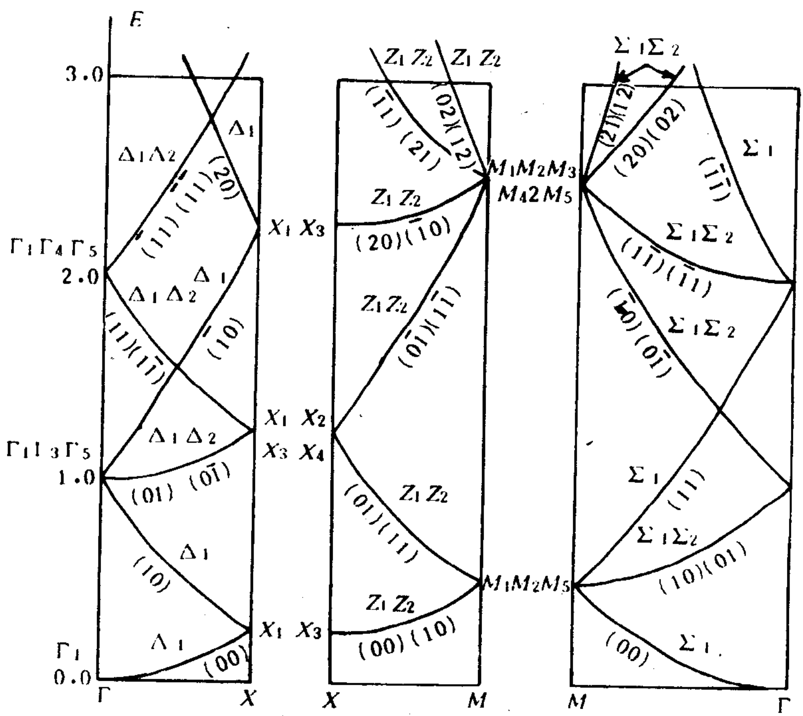


图 9.6　正方晶格沿对称线的自由电子能带，以及用波矢量群的不可约表示对它们的标记，与能带对应的平面波标在每个能带下

XM, MΓ 三条　对称线的自由电子能带。与能带对应的 $\vec{h}_n$ 用 (n_1, n_2) 标记在该能带下。扼要说明如下:

A.在简并度高的对称点上,常有几个对应不同 $\vec{h}_n$ 或 (n_1, n_2) 的能带简并在一起。例如 Γ 点的 (1 0), ($\bar{1}$ 0), (0 1), (0 $\bar{1}$) 在点 $\vec{x} = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2$ 的四个平面波:

$$\psi_\Gamma^{(10)}(\vec{x}) = V_c^{-1/2}\exp[i2\pi x] \quad , \quad \psi_\Gamma^{(\bar{1}0)}(\vec{x}) = V_c^{-1/2}\exp[-i2\pi x]$$

$$\psi_\Gamma^{(01)}(\vec{x}) = V_c^{-1/2}\exp[i2\pi y] \quad , \quad \psi_\Gamma^{(0\bar{1})}(\vec{x}) = V_c^{-1/2}\exp[-i2\pi y]$$

它们都具有能量 $\hbar^2\vec{a}_1^{*2}/2M = h^2/2Ma^2$。如前节所述,Γ 点的小表示 $\Gamma_\lambda(\vec{l}, \hat{p}) = \Gamma_\lambda(\hat{p})$ $(\lambda = 1, 2, \cdots 5)$ 是点群 C_{4v} 的不可约表示。以上述四个平面波为基矢生成的表示,显然是群 C_{4v} 的可约表示。按标准的约化方法,这个可约表示是群 C_{4v} 的 $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5$ 的直和表示。故图 9.6 中,Γ 点的轴上 $\varepsilon = 1$ (即 $\varepsilon = 1 \times \hbar^2/2Ma$)处标记为 $\Gamma_1\Gamma_3\Gamma_5$。

B.在与 Γ 点相交的 Δ 线上,例如 (01) 和 (0$\bar{1}$) 两个平面波是简并的。能量和波函分别为:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2M}\left[(k_x\vec{a}_1^*)^2 + (\pm\vec{a}_2^*)^2\right] = \frac{h^2}{2Ma^2}\,(k_x^2 + 1)$$

$$\psi_\Delta^{(01)}(\vec{x}) = V_c^{-1/2} \cdot \exp[i2\pi(k_x x + y)]$$

$$\psi_\Delta^{(0\bar{1})}(\vec{x}) = V_c^{-1/2} \cdot \exp[i2\pi(k_x x - y)]$$

这两个波函在 Δ 点的点群 $C_{1h} = \{\hat{E}, \hat{\sigma}_1\}$ 的作用下互换,因而给出群 C_{1h} 的一个二维表示;按标准方法约化知其为 $\Delta_1 \oplus \Delta_2$。对应的基矢为 $[\psi_\Delta^{(01)}(\vec{x}) \pm \psi_\Delta^{(0\bar{1})}(\vec{x})]/\sqrt{2}$,亦即

$$\psi_{\Delta_1}(\vec{x}) \sim \exp[i2\pi k_x x]\cos 2\pi y$$

$$\psi_{\Delta_2}(\vec{x}) \sim \exp[i2\pi k_x x]\sin 2\pi y$$

这两个偶然简并的能带也在图 9.6 中标出。

C.在 A 和 B 中分别讨论的两组简并表示间有相容性关系 $\Gamma_5 \rightarrow \Delta_1 \oplus \Delta_2$,剩下的是$\Gamma_1 \rightarrow \Delta_1$, $\Gamma_3 \rightarrow \Delta_1$ 。

正方晶格的相容性关系列在表9.9中 .读时请参考表9.8和上节讨论。

表 9.9 正方晶格的相容性关系

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1\Delta_2$
Σ_1	Σ_2	Σ_2	Σ_1	$\Sigma_1\Sigma_2$

M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
Z_1	Z_2	Z_1	Z_2	Z_1Z_2
Σ_1	Σ_2	Σ_2	Σ_1	$\Sigma_1\Sigma_2$

X_1	X_2	X_3	X_4
Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2
Z_1	Z_2	Z_2	Z_1

(2)三维简单立方晶格的能带

其第一布里渊区及其中限制区 ΓXMR 四面体见图 9.2。有关符号及各点的点群 $P(\vec{k}_1)$等见表 9.2。空间群的点群为 O_h,其阶数 $h=48$。沿着 ΓX 和 ΓR 直到 $\varepsilon(\vec{k})=3(h^2/2Ma)$的自由电子能带示于图 9.7 中。相容性关系列于表 9.10 中。有关说明类似于(1)。注意关于群 O_h不可约表示采用的是习惯的 B－S－W 符号,见附录 I。

注意两点:

A.在自由电子近似下,在特殊点及线上能级的简并度非常高。例如,在立方晶格 Γ 点上,$\varepsilon(\vec{k})=2(h^2/2Ma^2)$处简并度高达 12,远远超过立方点群一个不可约表示可有的简并度。它是由十二个 <110> 型的 $\vec{h}_n$ 对应的 $\psi_\Gamma^{(n)}(\vec{x})$形成的表示 $(\Gamma_1+\Gamma_{12}+\Gamma_{15}+\Gamma_{25}+\Gamma_{25}')$。这种偶然简并是自由电子近似即 $V(x)=\text{const}$ 所造成的。这种情况在正方晶格中也有。

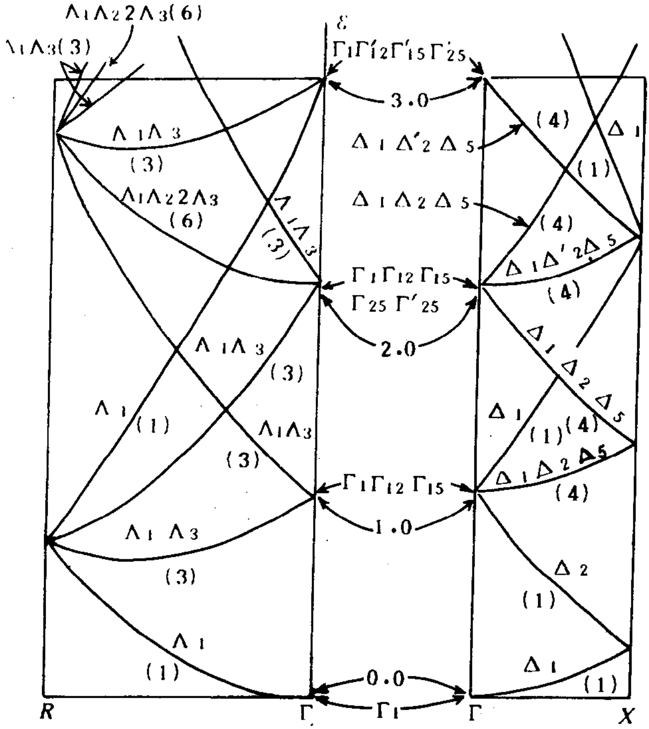


图 9.7 简单立方晶格的自由电子能带，沿着ΓX 和 ΓR 直到 $\varepsilon=3$。在Γ和沿着Δ和Λ的能带也示出，每个能带的简并度是括号内的数字

B.在这种近似下，具有相同对称性的能带可以交叉。例如在 $\varepsilon(\vec{k})=(\frac{5}{4})^2(\hbar^2/2Ma^2)$ 处两 Δ_1 的交叉，一个 Δ_1 对应的 $n=(100)$，另一个 Δ_1 存在于 $n=(110)$，$(1\bar{1}0)$，(101)，$(10\bar{1})$四个平面波给出的表示$(\Delta_1+\Delta_2+\Delta_5)$中。交叉点对应的 $\vec{k}=(1/4,0,0)$。这也是由 $V(\vec{x})=0$ 的近似引进的偶然简并，这种情况在正方晶格中也有。

表 9.10 简单立方晶格的相容性关系

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{15}'	Γ_{25}'	Γ_1'	Γ_2'	Γ_{12}'	Γ_{15}	Γ_{25}
Δ_1	Δ_2	$\Delta_1\Delta_2$	$\Delta_1'\Delta_5$	$\Delta_2'\Delta_5$	Δ_1'	Δ_2'	$\Delta_1'\Delta_2'$	$\Delta_1\Delta_5$	$\Delta_2\Delta_5$
Λ_1	Λ_2	Λ_3	$\Lambda_2\Lambda_3$	$\Lambda_1\Lambda_3$	Λ_2	Λ_1	Λ_3	$\Lambda_1\Lambda_3$	$\Lambda_2\Lambda_3$
Σ_1	Σ_4	$\Sigma_1\Sigma_4$	$\Sigma_2\Sigma_3\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$	Σ_3	Σ_2	$\Sigma_2\Sigma_3$	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_3\Sigma_4$

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_1'	X_2'	X_3'	X_4'	X_5'
Δ_1	Δ_2	Δ_2'	Δ_1'	Δ_5	Δ_1'	Δ_2'	Δ_2	Δ_1	Δ_5
Z_1	Z_1	Z_4	Z_4	Z_2Z_3	Z_2	Z_2	Z_3	Z_3	Z_1Z_4
S_1	S_4	S_1	S_4	S_2S_3	S_2	S_3	S_2	S_3	S_1S_4

M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_1'	M_2'	M_3'	M_4'	M_5'
Σ_1	Σ_4	Σ_1	Σ_4	$\Sigma_2\Sigma_3$	Σ_2	Σ_3	Σ_2	Σ_3	$\Sigma_1\Sigma_4$
Z_1	Z_1	Z_3	Z_3	Z_2Z_4	Z_2	Z_2	Z_4	Z_4	Z_1Z_3
T_1	T_2	T_2'	T_1'	T_5	T_1'	T_2'	T_2	T_1	T_5

R_1	R_2	R_{12}	R_{15}'	R_{25}'	R_1'	R_2'	R_{12}'	R_{15}	R_{25}
Λ_1	Λ_2	Λ_3	$\Lambda_2\Lambda_3$	$\Lambda_1\Lambda_3$	Λ_2	Λ_1	Λ_3	$\Lambda_1\Lambda_3$	$\Lambda_2\Lambda_3$
S_1	S_4	S_1S_4	$S_2S_3S_4$	$S_1S_2S_3$	S_2	S_3	S_2S_3	$S_1S_3S_4$	$S_1S_2S_4$
T_1	T_2	T_1T_2	$T_1'T_5$	$T_2'T_5$	T_1'	T_2'	$T_1'T_2'$	T_1T_5	T_2T_5

所以,完全的自由电子近似只是一个零级近似。实际上,只有碱金属的能带比较接近于它。

2. 周期势$v(\vec{x})$引入的影响

当平均势不是恒定的,而是周期性的势时,上述零级近似平面

波(9.68)可用为一套完备的基来展开实际电子的波函。此时 $\vec{k}$ 仍限于第一布里渊区，而 $\vec{h}_n$ 则取遍全部倒格矢集合，因为，比较式(9.61)、(9.28)和(9.29)知，周期函数 $v(\vec{x})$ 是 $\vec{k}=0$ 的布洛赫函数，即平移群 $T_{\vec{l}}$ 恒等表示的基(这正说明平移群是晶格的哈密顿对称群的子群)，因而它只能混合同一 $\vec{k}$ 但倒格矢 $\vec{h}_n$ 不同的平面波：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x})=\sum_n c_n(\vec{k})V_c^{-1/2}\exp[i(\vec{k}+\vec{h}_n)\cdot\vec{x}] \tag{9.69}$$

与此同时，$v(\vec{x})$ 自身亦可作为 $\vec{k}=0$ 的函数而展开：

$$v(\vec{x})=\sum_p V_p\exp[i\vec{h}_p\cdot\vec{x}] \tag{9.70}$$

其中
$$v_p=V_c^{-1}\int_{(\text{原胞})}\exp[-i\vec{h}_p\cdot\vec{x}]V(\vec{x})d\vec{x} \tag{9.71}$$
$$[p=(p_1,p_2,p_3),p_i\text{ 是整数}]$$

是傅氏系数，不难由给定的 $v(\vec{x})$ 求出。将式(9.69)和(9.70)代入式(9.62)中，整理得到：

$$\sum_n\{[\varepsilon_n^0(\vec{k})-\varepsilon(\vec{k})]c_n(\vec{k})+\sum_p V_p c_{n-p}(\vec{k})\}V_c^{-1/2}\exp[i(\vec{k}+\vec{h}_n)\cdot\vec{x}]=0$$

其中，$\varepsilon_n^0(\vec{k})$ 为零级能量式(9.66)。因为 n 不同的平面波各自独立，故对任何 n 有：

$$[\varepsilon_n^0(\vec{k})-\varepsilon(\vec{k})]c_n(\vec{k})+\sum_p V_p c_{n-p}(\vec{k})=0 \tag{9.72}$$

对于特定的 $\vec{k}$，易见系数 $c_n(\vec{k})$ 和能量 $\varepsilon(\vec{k})$ 可由此联立方程及归一化条件解出。即：系数行列式为零的条件给出求解能量的久期方程；对于解出的每个能量 $\varepsilon_i(\vec{k})$，代回方程求出相应的系数 $c_n^i(\vec{k})$。由于求 $\varepsilon_i(\vec{k})$ 已用去一个条件，必须加上归一化条件方能定出全部系数 $c_n^i(\vec{k})$。下面讨论两方面：

(1)求解方程(9.72)：式(9.71)当 $p=0$ 时的 V_0 是平均势，可令

为零。同时，式(9.69)中的求和 n 和(9.70)中的求和 p 都可以只取有限项。例如简单立方晶格的 $\vec{h}_n$ 按其长度可分成 <000> 型的一个一组，<100> 型的六个一组，<110> 型的十二个一组等。每组对应 $\varepsilon_n^0(0)$ 分别为 0，1，2 个单位 $(\hbar^2/2Ma^2)$，组内各倒格矢间通过立方对称操作相联系，所以求和时要整组的取舍。当然，求和包含的项数愈多，解愈准确。不过，项愈多，久期行列式维度愈大，对角化愈困难、工作量也愈大。

群论的引入可以帮助降低久期行列式的维度。办法是，在 $\psi_{\vec{k}}(\vec{x})$ 的展式(9.69)中，用对称化匹配的波函数取代简单的平面波作为基。例如图 9.7 中所示简单立方晶格前四组倒格矢对应的自由电子能带，在 Γ 点上的能量为 0，1，2，3 个单位，总共涉及 27 个平面波函[38]。按空间群的小表示约化后，包含四个 Γ_1 能态。可以先用投影算符方法(或视察法)求出能量为 0，1，2，3 的四个 Γ_1 不可约表示基矢(即对称化匹配波函)，以它们作为基来展开式(9.69)中的 $\psi_{\vec{k}}(\vec{x})$ 和(9.70)中的 $V(\vec{x})$。这样只需对角化 4×4 的能量矩阵就解得四个 $\varepsilon_i(\Gamma_1)$ $(i=1,2,3,4)$。也可进一步解出对应的波函；同样，可求出能量为 1，2，3 个单位的三个 Γ_{15} 型不可约表示基的三个分量中的第一个分量基矢，对角化 3×3 的矩阵即得三个 $\varepsilon_i(\Gamma_{15})$ $(i=1,2,3)$。如果只对能量感兴趣，则另外 $3\times(3-1)=6$ 个基矢就可不求了 …。所以，群论的引入可用较小的能量矩阵获得相同的解精度，或用相同大小的矩阵提高解的精度(展开中取更多的项)。

(2)求解方程(9.72)的结果在物理方面有如下效应

A.在第一布里渊区的中心和边界，能级的偶然简并被解除，一般说，每个能级只由空间群的一个不可约表示标志。这是式(9.72)中非对角元 V_p 作用的结果。例如，作为能量矩阵对角化的一种近似，在准至二级的微扰修正能量项中，分子就是这种非对角元 V_p，分母是 n 相差 p 的两零级能量 $\varepsilon_n^0(\vec{k})$ 之差。由于在布里渊区中心和边界上，有 n 不同的 $\varepsilon_n^0(\vec{k})$ 的简并，所以修正能

量很大，形成分裂的能带[39]。这在一维晶体能带的图 9.5(b)中看得很清楚。

B.具有相同对称性的波函杂化，对应的能带不再交叉。因为 $v(\vec{x})$属全对称表示基，它只能在对称性相同的基矢间有非对角元。例如在前述两个 $\vec{k}=(1/4,0,0)$的 Δ_1 态的、对称化匹配的自由电子波函间，它造成这两波函的杂化，同时消除交叉点的简并——互相推斥开。一个这种例子(铜)如图 9.8 所示。

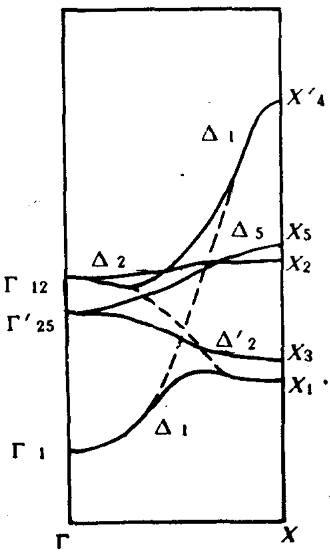


图 9.8 铜沿着ΓX 的能带结构。表明对称性 Δ_1 的两个能带杂化，点线是未杂化时的假设能级

三、紧束缚方法中的能带

对于晶体中原子内壳层等紧束缚电子，周围原子对它的作用是次要的。因而，从原子波函数出发来结构空间群不可约表示基函数是比较容易获得准确解的方法，即无需从完备的函数集中取许多项就能获得较好的结果。

定性的看，设原子(或基元)有 $n=1,2,3\cdots$ 的态，则晶体中每个这种原子(或基元)都有这些态。在零级近似下，n 相同的态具有相同的能量，即能级 ε_n 的简并度为单个原子该态简并度的 N 倍。计及原子间的，有平移对称性的相互作用后，能级 ε_n 分裂为 N 个 $\varepsilon_n(\vec{k})$。再考虑到旋转和非真旋转对称等，$\varepsilon_n(\vec{k})$还有 $m=qd$ 的简并度，但已经成为准连续分布的能带了。相互作用愈大，带宽愈宽。如图 9.9 所示。

下面简述这种计算能带方法的基本特点。

1. 基

(1)设处于原点的原子(或基元)有一个态 $\varphi^i(\vec{x})$，从它出发可



图9.9 紧束缚方法中的能级和能带

结构出如下未归一化的布洛赫函数：

$$\varphi_{\vec{k}}^{i}(\vec{x}) = \sum_{\vec{l}} \exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}]\varphi^{i}(\vec{x}-\vec{l}) \quad (9.73)$$

其中$\vec{l}$为式 (8.2) 中的晶格矢，求和从零开始遍及全部晶格矢。将式(9.73)变形，有：

$$\varphi_{\vec{k}}^{i}(\vec{x}) = \exp[i\vec{k}\cdot\vec{x}]\, u_{\vec{k}}^{i}(\vec{x}) \quad (9.74)$$

其中

$$u_{\vec{k}}^{i}(\vec{x}) = \sum_{\vec{l}} \exp[-i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{l})]\varphi^{i}(\vec{x}-\vec{l}) \quad (9.75)$$

确实是平移周期函数。这里，又是将 N 个由 $\vec{l}$ 标志的原胞中的态 $\varphi^{i}(\vec{x}-\vec{l})$ 换成由 N 个 $\vec{k}$ 标志的态 $\varphi_{\vec{k}}^{i}(\vec{x})$。这就是平移对称性的作用。

(2)晶体中的电子态应是空间群不可约表示的基。因此，按式(9.60)，在一般情况下，式(9.73)右端的态 $\varphi^{i}(\vec{x})$ 还要化成晶格原胞中各种原子的诸原子态 $\varphi_{nlm}(\vec{x})$ 的对称化线性组合，才能使 $\varphi_{\vec{k}}^{i}(\vec{x})$ 成为点群 $P(\vec{k})$ 不可约表示基。

这里，我们只考虑简单立方晶格且基元为单个原子的情况。讨论由原子的一个 S 态 $\varphi_{n00}(\vec{x})$ 和三个 p 态 $\varphi_{nlm}(\vec{x})$ 在第一布里渊区 Δ 点上产生的能级。由 $\varphi_{nlm}(\vec{x})$ 在 Δ 的点群 $P(\vec{k})$ (群 C_{4v}) 的 8 个元素作用下的变换性，易知下列 φ^{1} 和 φ^{2} 分别给出了一个 Δ_1 表示，而[φ^{3},φ^{4}] 给出了一个 Δ_5 表示：

$$\begin{aligned}
\varphi^{1} &= s = \varphi_{n00} \\
\varphi^{2} &= p_x = \frac{-1}{\sqrt{2}}(\varphi_{n11} - \varphi_{n1\bar{1}}) \\
\varphi^{3} &= p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(\varphi_{n11} + \varphi_{n1\bar{1}}) \\
\varphi^{4} &= p_z = \varphi_{n10}
\end{aligned} \quad (9.76)$$

以上述 $\varphi^i(\vec{x})$ $(i=1,2,3,4)$ 及 $\vec{k}=(k_x,0,0)$ 代入式(9.73)右端就得到了空间群小表示的四个对称化匹配轨道。

2. 有关能量矩阵元 $\varepsilon_{ii}^{\vec{k}}$, $\varepsilon_{ij}^{\vec{k}}$ 的计算(以 $\varepsilon_{ii}^{\vec{k}}$ 为例)

(1)
$$\varepsilon_{ii}^{\vec{k}}=H_{ii}^{\vec{k}}/I_{ii}^{\vec{k}} \tag{9.77}$$

其中
$$H_{ii}^{\vec{k}}=\int\varphi_{\vec{k}}^{i}(\vec{x})^{*}\hat{H}(\vec{x})\varphi_{\vec{k}}^{i}(\vec{x})\cdot d\vec{x} \tag{9.78}$$

$$I_{ii}^{\vec{k}}=\int\varphi_{\vec{k}}^{i}(\vec{x})^{*}\varphi_{\vec{k}}^{i}(\vec{x})d\vec{x} \tag{9.79}$$

式(9.78)中的
$$\hat{H}(\vec{x})=-\hbar^2/2M\quad\vec{\nabla}^2+V(\vec{x}) \tag{9.80}$$

是晶体中的单电子哈密顿,即式(9.62)中的算符。

将式(9.73)代入式(9.78)中,得:

$$H_{ii}^{\vec{k}}=\sum_{\vec{l}\,\vec{l}'}\exp[i\vec{k}\cdot(\vec{l}-\vec{l}')]\int\varphi^i(\vec{x}-\vec{l}')^{*}\hat{H}(\vec{x})\varphi^i(\vec{x}-\vec{l})d\vec{x}$$

引入 $\vec{x}'=\vec{x}-\vec{l}$ 作积分元变换,并利用 $\hat{H}(\vec{x})=\hat{H}(\vec{x}')$,上式成为:

$$H_{ii}^{\vec{k}}=\sum_{\vec{l}\,\vec{l}'}\exp[i\vec{k}\cdot(\vec{l}-\vec{l}')]\int\varphi^i(\vec{x}'+\vec{l}-\vec{l}')^{*}\hat{H}(\vec{x}')\varphi^i(\vec{x}')d\vec{x}'$$

$$=\sum_{\vec{l}\,\vec{p}}\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{p}]\int\varphi^i(\vec{x}-\vec{p})^{*}\hat{H}(\vec{x})\varphi^i(\vec{x})d\vec{x} \tag{9.81}$$

上式后一步用 $\vec{p}=\vec{l}'-\vec{l}$ 代替了 $\vec{l}'$。注意最后的和式中每项都和 $\vec{l}$ 无关。

同理
$$I_{ii}^{\vec{k}}=\sum_{\vec{l}\,\vec{p}}\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{p}]\int\varphi^i(\vec{x}-\vec{p})^{*}\varphi^i(\vec{x})d\vec{x} \tag{9.82}$$

将式(9.81)和(9.82)代入(9.77)中,得到:

$$\varepsilon_{ii}^{\vec{k}}=\sum_{\vec{p}}\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{p}]H_{ii}(\vec{p})/\sum_{\vec{p}}\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{p}]I_{ii}(\vec{p}) \tag{9.83}$$

其中
$$H_{ii}(\vec{p})=\int\varphi^i(\vec{x}-\vec{p})^{*}\hat{H}(\vec{x})\varphi^i(\vec{x})d\vec{x} \tag{9.84}$$

$$I_{ii}(\vec{p})=\int\varphi^i(\vec{x}-\vec{p})^*\varphi^i(\vec{x})d\vec{x} \tag{9.85}$$

注意式(9.83)的分子和分母中，对$\vec{l}$的求和已消去。$H_{ii}(\vec{p})$和$I_{ii}(\vec{p})$都是涉及(相距晶格矢$\vec{p}$的)两原子的积分元。

(2)引入原子势$V_A(\vec{x})$作为$v(\vec{x})$的零级近似

将式(9.80)改写成

$$H(\vec{x})=-\hbar^2/2M\ \vec{\nabla}^2+V_A(\vec{x})+[v(\vec{x})-V_A(\vec{x})] \tag{9.86}$$

其中$V_A(\vec{x})$是自由原子中心势。满足

$$[-\hbar^2/2M\ \vec{\nabla}^2+V_A(\vec{x})]\varphi^i(\vec{x})=\varepsilon_i^0\varphi^i(\vec{x}) \tag{9.87}$$

这里，$\varepsilon_1^0=\varepsilon_{ns}$，$\varepsilon_2^0=\varepsilon_3^0=\varepsilon_4^0=\varepsilon_{np}$都是零级的自由原子态能。则式(9.84)变成

$$H_{ii}(\vec{p})=\int\varphi^i(\vec{x}-\vec{p})^*[\varepsilon_i^0+v(\vec{x})-V_A(\vec{x})]\varphi^i(\vec{x})d\vec{x}$$

而式(9.83)成为

$$\varepsilon_{ii}^{\vec{k}}=\varepsilon_i^0+\left[\sum_{\vec{p}}\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{p}]V_{ii}(\vec{p})/\sum_{\vec{p}}\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{p}]I_{ii}(\vec{p})\right] \tag{9.88}$$

其中 $$V_{ii}(\vec{p})=\int\varphi^i(\vec{x}-\vec{p})^*[v(\vec{x})-V_A(\vec{x})]\varphi^i(\vec{x})d\vec{x} \tag{9.89}$$

式(9.88)右端第二项是周围原子作用的影响。它依赖于$\vec{k}$，而且是使ε_i^0扩展为能带$\varepsilon_i(\vec{k})$的基本的作用项：对于很内层的原子实态，例如$i=1$的1s态，在较好的近似下可以略去$\vec{p}\neq0$的项。这时对ε_i^0的修正为$V_{ii}(0)/I_{ii}(0)=V_{ii}(0)$是一项常数，不依赖于$\vec{k}$，因而带宽为零；对于不太深的态，例如$i=2,3,4$的np态，最少要计算$\vec{p}=\langle100\rangle$型的最近邻六个原子的作用。例如，若略去式(9.88)分母上$\vec{p}\neq0$的项，则$\varphi_{\vec{k}}^i(\vec{x})$态的能量对角元

$$\varepsilon_{ii}^{\vec{k}}=\varepsilon_i^0+V_{ii}(000)+2V_{ii}(100)[\cos2\pi k_x+\cos2\pi k_y+\cos2\pi k_z]$$

从而　$\varepsilon_{ii}^{\Delta}=\varepsilon_i^0+V_{ii}(000)+2V_{ii}(100)[\cos 2\pi k_x+2]$ 等。

为了实际计算$V_{ii}(\vec{p})$从而 $\varepsilon_{ii}^{\vec{k}}$等，必须给周期势$V(\vec{x})$以确定的函数形式。例如取为原子位势的和 $\sum_{\vec{l}} V_A(\vec{x}-\vec{l})$或更局域的势的和等等，涉及许多关于式(9.88)收敛速度和准确性方面的考虑。

3. 轨道的杂化

在只计及如式(9.76)所示的一个 ns 和三个 np 原子态的近似范围内，当$\vec{k}$取为 Δ 点时，$\varepsilon_{33}^{\vec{k}}$或 $\varepsilon_{44}^{\vec{k}}$就是 Δ_5 能级的值 $\varepsilon^{\vec{k}}(\Delta_5)$。但这里的两个 Δ_1 能级 $\varepsilon_1^{\vec{k}}(\Delta_1)$和 $\varepsilon_2^{\vec{k}}(\Delta_1)$就必须是以 $\varphi_{\vec{k}}^1(\vec{x})$和 $\varphi_{\vec{k}}^2(\vec{x})$为基的 2×2 矩阵的本征值。此矩阵对角元为 $\varepsilon_{11}^{\vec{k}}$ 和$\varepsilon_{22}^{\vec{k}}$，而不为零的非对角元 $\varepsilon_{12}^{\vec{k}}$ 将造成两轨道 $\varphi_{\vec{k}}^1(\vec{x})$和$\varphi_{\vec{k}}^2(\vec{x})$的杂化(或即$\varphi^1(\vec{x})$和$\varphi^2(\vec{x})$的杂化)，并使两能量曲线 $\varepsilon_1^{\vec{k}}(\Delta_1)$和 $\varepsilon_2^{\vec{k}}(\Delta_1)$互斥，如图 9.10 所示。

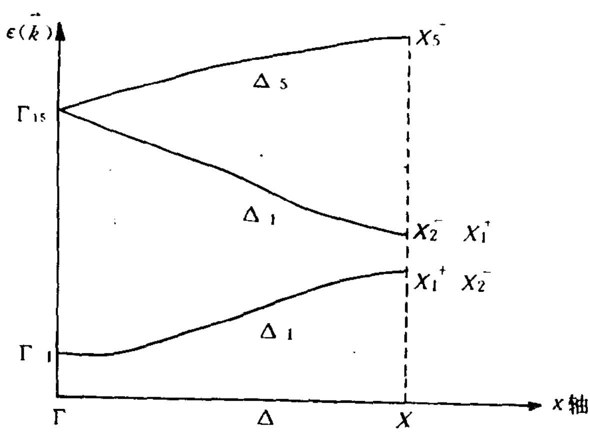


图 9.10　k 沿 x 轴时 s 和 p 类原子态的紧束缚能带

第五节　非点式空间群的表示

如第三节所述，当群 $S(\vec{k}_1)$为非点式群且$\vec{k}_1$在布里渊区表面

上时，式 (9.55) 不能作为群 $S(\vec{k}_1)$ 的允许表示——空间群 S 的小表示。因而，需要用另外方法。本节即讨论此方法，并举一例和第三节的例子对照。

一、$\vec{k}$ 在布里渊区表面上时，非点式波矢群 $S(\vec{k})$ 的允许表示

求这种表示的方法之一是这里要介绍的 C. Herring 的商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$ 方法。从平移群 $T_{\vec{l}}$ 中选择那些平移量为 $\vec{l}_k$ 的操作 $\hat{T}(\vec{l}_k)$，其中 $\vec{l}_k$ 满足：

$$\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}_k]=1 \tag{9.90}$$

或

$$\vec{k}\cdot\vec{l}_k=\text{整数}\times 2\pi \tag{9.91}$$

显然它们的集合（设有 N/f 个元素）是群 $T_{\vec{l}}$ 的不变子群，也是群 $S(\vec{k})$ 的不变子群[参考式 (9.44) 并注意 $\vec{k}\cdot\hat{p}^{-1}\vec{l}_k=\hat{p}\vec{k}\cdot\vec{l}_k$]，记为群 $T_{\vec{k}}$。于是有商群（阶为 f）

$$T_{\vec{l}}/T_{\vec{k}}=T_{\vec{k}}\{\hat{T}(\vec{l}_1),\hat{T}(\vec{l}_2),\cdots\hat{T}(\vec{l}_f)\} \tag{9.92}$$

其中

$$\vec{l}_1=0\quad,\quad \hat{T}(\vec{l}_1)=\hat{E} \tag{9.93}$$

也有 γf 阶商群[比较式 (9.34)]

$$\begin{aligned}S(\vec{k})/T_{\vec{k}}=&T_{\vec{k}}\{\hat{E},\hat{T}(\vec{l}_2),\cdots\hat{T}(\vec{l}_f);\hat{g}(\vec{\beta}_2,\hat{p}_2),\hat{T}(\vec{l}_2)\hat{g}(\vec{\beta}_2,\hat{p}_2),\cdots\hat{T}(\vec{l}_f)\hat{g}(\vec{\beta}_2,\hat{p}_2);\cdots\\&\hat{T}(\vec{l}_f)\hat{g}(\vec{\beta}_\gamma,\hat{p}_\gamma)\}\\=&T_{\vec{k}}\{\cdots\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)\cdots\}\quad(i=1,2,\cdots f;n=1,2,\cdots\gamma)\end{aligned} \tag{9.94}$$

(1) 可以证明：若在商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$ 的不可约表示 $\Gamma(S(\vec{k})/T_{\vec{k}})$ 中代表第 (i,n) 个元素（陪集）$T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$ 的矩阵是 $\Gamma[T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)]$，则它可用来作为 $\vec{k}$ 小群 $S(\vec{k})$ 在这个陪集中全部 N/f 个元素 $\hat{T}(\vec{l}_k)\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$（$\vec{l}_k$ 有 N/f 个不同的取值）的表示：

$$D[\hat{T}(\vec{l}_k)\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)]=\Gamma[T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)] \tag{9.95}$$

< 证明 >

$$\Gamma[T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)]\Gamma[T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i')\hat{g}(\vec{\beta}_n',\hat{p}_n')]$$

$$=\Gamma[T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i')\hat{g}(\vec{\beta}_n',\hat{p}_n')]$$

$$=\Gamma[T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i+\hat{p}_n\vec{l}_i')\hat{g}(\vec{\beta}_n+\hat{p}_n\vec{\beta}_n',\hat{p}_n\hat{p}_n')]$$

推导中应用了群 $T_{\vec{k}}$是群 $S(\vec{k})$的不变子群及 $T_{\vec{k}}T_{\vec{k}}=T_{\vec{k}}$的关系。又，(9.95)的左端给出

$$D[\hat{T}(\vec{l}_k+\hat{p}_n\vec{l}_k')\hat{T}(\vec{l}_i+\hat{p}_n\vec{l}_i')\hat{g}(\vec{\beta}_n+\hat{p}_n\vec{\beta}_n',\hat{p}_n\hat{p}_n')]$$

由于 $\vec{k}\cdot\hat{p}_n\vec{l}_k'=\hat{p}_n^{-1}\vec{k}\cdot\vec{l}_k'=(\vec{k}+\vec{h}_p)\cdot\vec{l}_k'=$ 整数$\times 2\pi$ (9.96)

故 $\hat{T}(\vec{l}_k+\hat{p}_n\vec{l}_k')$属于群 $T_{\vec{k}}$。这就证明了乘法关系的对应。

(2)可证这种表示作为群 $S(\vec{k})$的表示是不可约的。

< 证明 >

因 Γ 是群 $S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$的不可约表示，故

$$\Sigma|\chi_\Gamma|^2=\gamma f=\text{群 } S(\vec{k})/T_{\vec{k}}\text{的阶}$$

从而 $\Sigma|\chi_D|^2=N/f\,\Sigma|\chi_\Gamma|^2=N\gamma=$ 群 $S(\vec{k})$的阶 得证。(上两式中的 Σ 分别是对群 $S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$和群 $S(\vec{k})$所有元素的求和，参见式(2.55)。

(3)作为空间群 S 的小表示，群 $S(\vec{k})$的允许表示对平移 $\hat{T}(\vec{l})$应给出对应这个 $\vec{k}$ 的表示 $\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]$。由于式(9.92)及(9.91)，即要求对平移 $\hat{T}(\vec{l})=\hat{T}(\vec{l}_k)\hat{T}(\vec{l}_i)$给出表示

$$D_{11}[\hat{T}(\vec{l})]=D_{11}[\hat{T}(\vec{l}_k)\hat{T}(\vec{l}_i)]=\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}_i] \qquad (9.97)$$

排除了 $\vec{k}'=n\vec{k}$ (n 为整数)的那些不允许表示 $\exp[-in\vec{k}\cdot\vec{l}]$：后者可以满足式(9.90)，但不能满足式(9.97)。

群$S(\vec{k})$的不变子群$T_{\vec{k}}$在商群$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$的表示(9.95)中由单位矩阵所表示。群$S(\vec{k})$的所有允许表示D_{11}都可以在式(9.97)的限制下这样由商群$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$的某些(允许)不可约表示Γ得到。

二、二维正方非点式空间群C_{4v}^2的不可约表示

设有一个基矢$\vec{a}_1$和$\vec{a}_2$的长度$|\vec{a}_1|=|\vec{a}_2|=a$的二维正方P型晶格单胞(即晶格原胞),如图9.11所示。它含有一个(由分别处于原点和面心的两个相距为$\vec{\beta}=(\vec{a}_1+\vec{a}_2)/2$的几何图形构成的)基

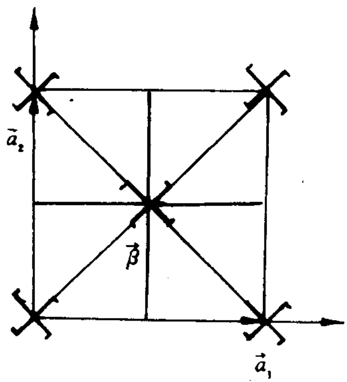


图9.11 对称群为C_{4v}^2的二维正方P型晶格单胞

元。此晶格具有C_{4v}^2空间群的对称性。该群的商群

$$C_{4v}^2/T_{\vec{l}}=T_{\vec{l}}\{\hat{g}(0,\hat{E}),\hat{g}(0,\hat{c}_4),\hat{g}(0,\hat{c}_4^2),\hat{g}(0,\hat{c}_4^3),\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_1),$$
$$\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_2),\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_3),\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_4)\}$$
$$=T_{\vec{l}}\{\cdots\hat{g}(\vec{t}_i,\hat{R}_i)\cdots\}\quad(i=1,2,\cdots8)\tag{9.98}$$

其中操作$\hat{c}_4^n$,$\hat{\sigma}_p$和群C_{4v}^1中的定义同。
它同构于群C_{4v}^2的点群

$$C_{4v}^2/T_{\vec{l}}\approx G_0=C_{4v}=\{\cdots\hat{R}_i\cdots\}\quad(i=1,2,\cdots8)\tag{9.99}$$

这个晶格的倒易空间点阵原胞,即第一布里渊区,和图 9.1 完全一样。现讨论限制区 Γ*XM* 内各代表点对应的群 C_{4v}^{2} 的表示:

1. 点 Γ: $\vec{k}_1=0$

群 $S(\vec{k}_1)$ 和群 C_{4v}^{2} 重合。

表示 $$D^{\lambda}(\vec{\tau}_i,\hat{R}_i)=D_{11}^{\lambda}(\vec{\tau}_i,\hat{R}_i)=\exp[-i0\cdot\vec{\tau}_i]\Gamma_{\lambda}(\hat{R}_i)$$

$$=\Gamma_{\lambda}(\hat{R}_i)\quad(\lambda=1,2,\cdots 5;i=1,2,\cdots 8)$$

其中,Γ_{λ} 为点群 $G_0=C_{4v}$ 的不可约表示。表示矩阵和第三节例中的表 9.4 一样,但这些矩阵所表示的群元并不完全相同—表 9.4 中的四个 $\hat{g}(0,\hat{\sigma}_i)$ 要换为 $\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_i)$。

2. 点 M: $\vec{k}_1=(1/2,1/2)$

群 $S(\vec{k}_1)$ 也和群 C_{4v}^{2} 重合,但 $\vec{k}_1$ 点在布里渊区顶点上。

若写 $\vec{l}=l_x\vec{a}_1+l_y\vec{a}_2$,则满足式(9.90)的 $\vec{l}_k$ 是 $(l_x+l_y)=$ 偶的 $N/2$ 个 $\vec{l}_{偶}$,另 $N/2$ 个 $(l_x+l_y)=$ 奇的 $\vec{l}_{奇}$ 属于陪集 $T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_2)$,其中 $\vec{l}_2$ 可选为 $(l_x+l_y)=1$ 的晶格矢,例如选为 $l_{2x}=1,l_{2y}=0$。可见,商群 $T_{\vec{l}}/T_{\vec{k}}$ 的阶 $f=2$,商群

$$C_{4v}^{2}/T_{\vec{k}}=T_{\vec{k}}\{\cdots\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{t}_n,\hat{R}_n)\cdots\}\quad(i=1,2;n=1,2,\cdots 8)\tag{9.100}$$

$$=\{\cdots\hat{F}_m\cdots\}\quad(m=1,2,\cdots 16,参见表9.11)\tag{9.101}$$

由商群 $C_{4v}^{2}/T_{\vec{k}}$ 元素的乘法表(略)可知这 16 个元素分成如下十类:

$$\hat{F}_1;\ \hat{F}_2;\ \hat{F}_5;\ \hat{F}_6;\ \hat{F}_3,\hat{F}_8;\ \hat{F}_4,\hat{F}_7;$$

$$\hat{F}_9,\hat{F}_{14};\ \hat{F}_{10},\hat{F}_{13};\ \hat{F}_{11},\hat{F}_{16};\ \hat{F}_{12},\hat{F}_{15}。$$

因而,群 $C_{4v}^{2}/T_{\vec{k}}$ 有 10 个不可约表示:8 个一维和 2 个二维的。但条件(9.97)排除了一半[28],只有 4 个一维和 1 个二维的表示是允许的,如表 9.11 所示。在这些表示中,$\hat{F}_{2n}$ 和 $\hat{F}_{2n+1}$ 的表示正好反号,因为式(9.97)给出的 $\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}_2]=\exp[-i\pi]=-1$。

表 9.11 群C_{4v}^{2}在点 M 的商群$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$的允许不可约表示

代表元素		$g(0,E)$	$g(\vec{l}_2,E)$	$g(0,c_4)$	$g(\vec{l}_2,c_4)$	$g(0,c_2)$	$g(\vec{l}_2,c_2)$	$g(0,c_4^3)$	$g(\vec{l}_2,c_4^3)$
元素		F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6	F_7	F_8
不可约表示	Γ_1	1	-1	i	$-i$	-1	1	$-i$	i
	Γ_2	1	-1	i	$-i$	-1	1	$-i$	i
	Γ_3	1	-1	$-i$	i	-1	1	i	$-i$
	Γ_4	1	-1	$-i$	i	-1	1	i	$-i$
	Γ_5	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&1\end{bmatrix}$

续表

代表元素		$g(\vec{\beta},\sigma_1)$	$g(\vec{\beta}+\vec{l}_2,\sigma_1)$	$g(\vec{\beta},\sigma_2)$	$g(\vec{\beta}+\vec{l}_2,\sigma_2)$	$g(\vec{\beta},\sigma_3)$	$g(\vec{\beta}+\vec{l}_2,\sigma_3)$	$g(\vec{\beta},\sigma_4)$	$g(\vec{\beta}+\vec{l}_2,\sigma_4)$
元素		F_9	F_{10}	F_{11}	F_{12}	F_{13}	F_{14}	F_{15}	F_{16}
不可约表示	Γ_1	$-i$	i	1	-1	i	$-i$	-1	1
	Γ_2	i	$-i$	-1	1	$-i$	i	1	-1
	Γ_3	i	$-i$	1	-1	$-i$	i	-1	1
	Γ_4	$-i$	i	-1	1	i	$-i$	1	-1
	Γ_5	$\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}$

这里的商群$S(\vec{k}_1)/T_{\vec{k}}=C_{4v}^{2}/T_{\vec{k}}$的阶数是$\gamma f=8\times2=16$，从它的允许不可约表示可写出$\gamma N=8N$阶的波矢群$S(\vec{k}_1)=C_{4v}^{2}$的允许不可约表示$D_{11}[\hat{T}(\vec{l})\hat{g}(\vec{t}_i,\hat{R}_i)]$，这时我们将$N/2$个$D_{11}[\hat{T}(\vec{l}_{\vec{k}})]$和$N/2$个$D_{11}[\hat{T}(\vec{l}_{\vec{k}})\hat{T}(\vec{l}_2)]=D_{11}[\hat{T}(\vec{l}_{\vec{k}})]D_{11}[\hat{T}(\vec{l}_2)]$分为两栏列出，另 7 个$\hat{g}(\vec{t}_i,\hat{R}_i)$的表示分为七栏列出，如表 9.12 所示。其中，由式(9.93)，$\hat{T}(\vec{l}_k)=\hat{T}(\vec{l}_k)\hat{T}(\vec{l}_1)$由单位矩阵表示，如式(9.90)所要求。

据此表及式(9.94)，群 $S(\vec{k})$ 所有 $8N$ 个元素的表示矩阵都可得到。我们看到，它和第三节例中的情形很不相同。

3. 一般点：$\vec{k}_1=(k_x,k_y)$

表 9.12　群 C_{4v}^2 在点 M 的不可约表示

元素	$g(\vec{l}_k,E)$	$g(\vec{l}_k+\vec{t},E)$	$g(0,c_4)$	$g(0,c_2)$	$g(0,c_4^3)$	$g(\vec{\beta},\sigma_1)$	$g(\vec{\beta},\sigma_2)$	$g(\vec{\beta},\sigma_3)$	$g(\vec{\beta},\sigma_4)$
D_1	1	-1	i	-1	$-i$	$-i$	1	i	-1
D_2	1	-1	i	-1	$-i$	i	-1	$-i$	1
D_3	1	-1	$-i$	-1	i	i	1	$-i$	-1
D_4	1	-1	$-i$	-1	i	$-i$	-1	i	1
D_5	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\-1&0\end{bmatrix}$

这里点群 $P(\vec{k}_1)=C_1=\{\hat{E}\}$，因而波矢群 $S(\vec{k}_1)=T_{\vec{l}}$。因为 $\vec{k}$ 在布里渊区内，故小表示和第三节例一样：

$$D_{11}(\vec{\alpha},\hat{p})=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{\alpha}]$$

但空间群 C_{4v}^2 在一般点的不可约表示矩阵 $D(\vec{\tau},\hat{R})$ 却和 C_{4v}^1 的不同：虽然两者都只有一种 8×8 的表示，但 $j=5,6,7,8$ 的后四列不同，因为在式(9.49)中 $\hat{g}(\vec{t}_i,\hat{R}_j)$ 的 $\vec{t}_j=\vec{\beta}$ 而不是零，所以 $\hat{g}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$ 中的 $\vec{\alpha}_n$ 一般不同了。

例如，$D(\vec{l},\hat{E})$ 虽还和前例一样，但 $D(0,\hat{c}_2)$ 已成为

$$D(0,\hat{c}_2)=\begin{bmatrix}\begin{matrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{matrix} & 0\\ 0 & \begin{matrix}0&0&D_{2\beta'}&0\\0&0&0&D_{2\beta}\\D'_{2\beta'}&0&0&0\\0&D_{2\beta}&0&0\end{matrix}\end{bmatrix}$$

其中 $$D_{2\beta}=\exp[-i\vec{k}_1\cdot(\vec{a}_1+\vec{a}_2)]$$

$$D_{2\beta'}=\exp[-i\vec{k}_1\cdot(\vec{a}_1-\vec{a}_2)]$$

4. Δ 点：$\vec{k}_1=(k_x,0)$

$\{\vec{k}_1\}$的 $q=4$，含 $\vec{k}_1,\hat{c}_4\vec{k}_1,\hat{c}_4^2\vec{k}_1,\hat{c}_4^3\vec{k}_1$ 四支。因为 $\vec{k}_1$ 在布里渊区内，所以小表示仍是和前例一样[当然 $\vec{l}$ 要换成 $\vec{\alpha}=\vec{l}$ 或 $(\vec{l}+\vec{\beta})$]：

$$\Delta_i(\vec{\alpha},\hat{p})=\exp[-i2\pi k_x\alpha_x]\Gamma_i(\hat{p})\quad(i=1,2)$$

其中 $\Gamma_i(\hat{p})$是群 $P(\vec{k}_1)=\{\hat{E},\hat{\sigma}_1\}$的不可约表示。

空间群 $C_{4v}^{\ 2}$ 在 Δ 点的不可约表示的公式亦和 $C_{4v}^{\ 1}$ 的一样（是两个 4×4 的表示），因为 $j=1,2,3,4$的 $\vec{t}_j=0$。例如 $D^{\lambda}(0,\hat{c}_4)$就完全相同，但现在没有 $D^{\lambda}(0,\hat{\sigma}_i)$，要改为 $D^{\lambda}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_i)$了。

5. Σ 点：$\vec{k}_1=(k_x,k_x)$

完全类似于 Δ 点的情况，只是用 $\hat{\sigma}_2$ 替换 $\hat{\sigma}_1$。

6. Z 点：$\vec{k}_1=(1/2,k_y)$

因为 Z 点在边界面上，其表示和第三节例不同。

群 $T_{\vec{k}}$元素 $\hat{T}(\vec{l}_k)$的 $\vec{l}_k=(l_{kx},l_{ky})$满足

$$(l_{kx}/2)+k_y l_{ky}=\text{整数}$$

故群 $T_{\vec{k}}$的结构由 k_y 值确定。

群 $$S(\vec{k}_1)=\{T_{\vec{l}},T_{\vec{l}}\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_3)\}\tag{9.102}$$

即 $\gamma=2$。现求商群 $S(\vec{k}_1)/T_{\vec{k}}$的允许不可约表示 Γ：

(1)可证它们的维度 v 都是 1。

< 证 > 由式(9.92)、(9.95)和(9.102)可见，在商群 $S(\vec{k}_1)/T_{\vec{k}}$ 的 $\gamma f=2f$ 个元素中，有 f 个是商群 $T_{\vec{l}}/T_{\vec{k}}$ 的元素。所以在群 $S(\vec{k}_1)/T_{\vec{k}}$的某个允许不可约表示 Γ 的特征标 χ_Γ 满足的下式（对群元的求和）

$$\Sigma|\chi_\Gamma|^2=2f$$

中，若只取对群 $T_{\vec{l}}/T_{\vec{k}}$ 的 f 个元素 $T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i)$ $(i=1,2,\cdots f)$ 的和 Σ；则由于 $\chi_\Gamma[T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_i)]=\nu\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}_i]$ (因 $\Gamma(T_k)$ 是 ν 维单位矩阵)

而有 $$\Sigma|\chi_\Gamma|^2=f\cdot\nu^2\leqslant 2f$$

从而整数 $\nu=1$ 得证。

(2)注意到

$$\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_3)^2=\hat{g}(\vec{a}_2,\hat{E})$$

以及群 $S(\vec{k}_1)$ 的允许不可约表示

$$D_{11}(\vec{l},\hat{E})=\exp[-i\vec{k}_1\cdot\vec{l}]=(-1)^{l_x}\cdot\exp[-i2\pi k_y l_y]$$

就得到 $$D_{11}\{\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_3)^2\}=\exp[-i2\pi k_y]$$

综合(1)、(2)有 $$D_{11}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_3)=\pm\exp[-i\pi k_y]$$

得到的群 $S(\vec{k}_1)$ 的不可约表示如表 9.13 所示。由它们不难作出群 C_{4v}^2 在 Z 点的两个 4×4 表示，此略。

表 9.13 群 C_{4v}^2 在点 Z 的小群 $S(\vec{k})$ 的允许不可约表示

	$g(\vec{l}_k,E)$	$g(\vec{l},E)$	$g(\vec{\beta},\sigma_3)$
Z_1	1	$(-1)^{l_x}\exp[-i2\pi k_y l_y]$	$\exp[-i\pi k_y]$
Z_2	1	$(-1)^{l_x}\exp[-i2\pi k_y l_y]$	$-\exp[-i\pi k_y]$

7. X 点：$\vec{k}_1=(1/2,0)$

因 X 点是边界上的对应点，其小表示很不同于前例，$T_{\vec{k}}$ 群中的平移量 $\vec{l}_k=(l_{kx},l_{ky})$ 满足 $l_{kx}=$ 偶。商群

$$T_{\vec{l}}/T_{\vec{k}}=T_{\vec{k}}\{\hat{T}(\vec{l}_1),\hat{T}(\vec{l}_2)\}=T_{\vec{k}}\{\hat{E},\hat{T}(\vec{l}_2)\}$$

其中 $\vec{l}_2$ 可选为 $\vec{l}_2=(1,0),\vec{l}_1=(0,0)$。

点群 $P(\vec{k}_1)=\{\hat{E},\hat{c}_2,\hat{\sigma}_1,\hat{\sigma}_3\}$;空间群 $S(\vec{k}_1)$ 的基本操作为:

$$\{\hat{g}(0,\hat{E}),\hat{g}(0,\hat{c}_2),\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_1),\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_3)\}=\{\cdots\hat{g}_n\cdots\}\quad(n=1,2,3,4)$$

故商群 $S(\vec{k}_1)/T_{\vec{k}}=T_{\vec{k}}\{\cdots;\hat{g}_n,\hat{T}(\vec{l}_2)\hat{g}_n;\cdots\}$

$$=T_{\vec{k}}\{\cdots\hat{D}_m\cdots\}\quad(m=1,2,,\cdots 8)$$

由群乘法表(略)可证群 $S(\vec{k}_1)/T_{\vec{k}}$ 同构于点群 C_{4v},对应关系如下:

群 $S(\vec{k}_1)/T_{\vec{k}}$	$\hat{D}_1$	$\hat{D}_2$	$\hat{D}_3$	$\hat{D}_4$	$\hat{D}_5$	$\hat{D}_6$	$\hat{D}_7$	$\hat{D}_8$	(代表元素)
群 C_{4v}	$\hat{E}$	$\hat{c}_2$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_3$	$\hat{c}_4$	$\hat{c}_4^3$	$\hat{\sigma}_4$	$\hat{\sigma}_2$	

因此群 $S(\vec{k}_1)/T_{\vec{k}}$ 的不可约表示和点群 C_{4v} 的相同,有四个 1 维的和 1 个 2 维的,如表 9.4 所示。不难看出,四个 1 维表示不能满足式(9.97)的如下要求:

$$\Gamma(\hat{D}_2)=\Gamma[T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_2)]=-\Gamma(\hat{D}_1)=-\Gamma(T_{\vec{k}})$$

亦即,对于点群 C_{4v} 的 $\hat{c}_2$ 和 $\hat{E}$,其表示 $\Gamma(\hat{c}_2)=-\Gamma(\hat{E})$
所以,仅一个二维表示 Γ_5 是群 $S(\vec{k}_1)$ 的允许表示,如表 9.14 所示。

X 点的 $\{\vec{k}_1\}$ 有 $q=2$,对应于下述的群分解:

$$C_{4v}=P(\vec{k})+\hat{c}_4 p(\vec{k})$$

X 点的小表示既然只有一个 2 维的,空间群 C_{4v}^2 在 X 点也就只有一个 4×4 的不可约表示(略)。

表 9.14 群 C_{4v}^2 在点 X 的小群 $S(\vec{k})$ 的允许不可约表示

	$g(\vec{l}_{\vec{k}},E)$	$g(\vec{l}_{\vec{k}}+\vec{l}_2,E)$	$g(0,c_2)$	$g(\vec{\beta},\sigma_1)$	$g(\vec{\beta},\sigma_3)$
X	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}$

第六节　金刚石型晶体空间群 O_h^7 的小表示

一、晶胞和空间群

金刚石晶格单胞如图 8.19 所示，是基元为两碳原子的面心立方单胞，其单胞基矢是互相垂直且等长的：$|\vec{a}|=|\vec{b}|=|\vec{c}|=a$。因而写于轴沿单胞基矢的坐标系（轴基矢长度为 1 而非 a）中，原胞基矢为：

$$\begin{aligned}\vec{a}_1&=(0,1,1)a/2\\ \vec{a}_2&=(1,0,1)a/2\\ \vec{a}_3&=(1,1,0)a/2\end{aligned}\tag{9.103}$$

倒易点阵是体心立方的，其原胞基矢[按式(9.10)]写于上述基矢系中为：

$$\begin{aligned}\vec{a}_1^*&=2\pi(\bar{1},1,1)/a\\ \vec{a}_2^*&=2\pi(1,\bar{1},1)/a\\ \vec{a}_3^*&=2\pi(1,1,\bar{1})/a\end{aligned}\tag{9.104}$$

在倒点阵中，由一个取为原点的阵点和八个最近邻阵点连线的垂直平分面围成一个正八面体，而原点和六个次近邻阵点连线的垂直平分面则切去了这个正八面体六个顶角附近区域，以致第一布里渊区为平截八面体。如图 9.12 所示。

金刚石晶体的空间群是 $Fd3m$ (O_h^7)，其国际表如表 8.9 所示。从表中一般等效位置和点群 $G_0=O_h$ 的结构可得到商群 $O_h^7/T_{\vec{t}}$ 的 48 个对称操作 $\{\hat{R}_i|\vec{t}_i\}=\hat{g}(\vec{t}_i,\hat{R}_i)$ 如表 9.15 所示。这里有 24 个分数平移量：

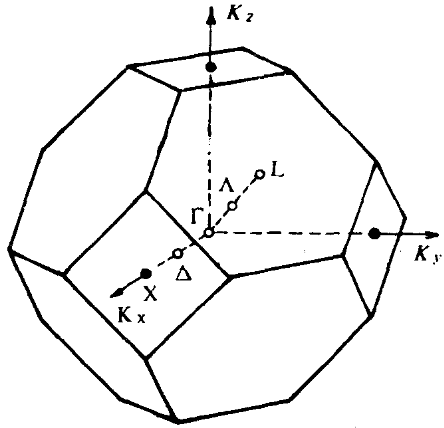


图 9.12　面心立方点阵的布里渊区

$$\vec{t}_i=\vec{f}=(1,1,1)a/4=(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})/4=(\vec{a}_1+\vec{a}_2+\vec{a}_3)/4 \quad (i=25,\cdots 48)$$

$$\text{其余} \quad \vec{t}_i=0 \quad (i=1,\cdots 24) \tag{9.105}$$

二、第一布里渊区某些对称点 $\vec{k}$ 的波矢群 $S(\vec{k})$ 的不可约表示——空间群 O_h^7 的小表示：金刚石型晶体的电子谱、声子谱等均是以这些表示来标志的。下面逐点讨论并给出表示特征标表。

1. 点 Γ：$\vec{k}=0$

点群 $P(\vec{k})=$ 群 O_h，小表示就是点群 O_h 的不可约表示，无需任何变动。如表 9.16 所示，这和附录 I 中的群 O_h 特征标表一致，只是群元符号略有差异且群表示用的是 BSW 符号(能带的习惯标志符号)，下同。

2. 点 Λ：$\vec{k}=\pi(\lambda,\lambda,\lambda)/a \quad (0<\lambda<1)$

小群 $S(\vec{k})$ 是由平移群 T_T 的元素乘以表 9.15 中那些使 (x,y,z) 互换的操作 $\{\hat{R}_i|0\}$ 构成，是点式群。点群 $P(\vec{k})$ 由这 6 个 $\hat{R}_i$ 构成，是群 C_{3v}。故点 Λ 的小表示据式(9.55)由群 C_{3v} 的不可约表示 Γ_λ 决定，

表 9.15 金刚石结构的商群 O_h^7/T_Γ 的代表元素

类	群元	坐标变换			类	群元	坐标变换		
E	$\{E\|0\}$	x	y	z	I	$\{I\|f\}$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$
C_4^2	$\{\delta_{2z}\|0\}$	$\bar{x}$	$\bar{y}$	z	IC_4^2	$\{I\delta_{2z}\|f\}$	$x+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$
	$\{\delta_{2x}\|0\}$	x	$\bar{y}$	$\bar{z}$		$\{I\delta_{2x}\|f\}$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$
	$\{\delta_{2y}\|0\}$	$\bar{x}$	y	$\bar{z}$		$\{I\delta_{2y}\|f\}$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$
IC_4	$\{I\delta_{4z}^{-1}\|0\}$	y	$\bar{x}$	$\bar{z}$	C_4	$\{\delta_{4z}^{-1}\|f\}$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{4z}\|0\}$	$\bar{y}$	x	$\bar{z}$		$\{\delta_{4z}\|f\}$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{4x}^{-1}\|0\}$	$\bar{x}$	z	$\bar{y}$		$\{\delta_{4x}^{-1}\|f\}$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{4x}\|0\}$	$\bar{x}$	$\bar{z}$	y		$\{\delta_{4x}\|f\}$	$x+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{4y}^{-1}\|0\}$	$\bar{z}$	$\bar{y}$	x		$\{\delta_{4y}^{-1}\|f\}$	$z+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{4y}\|0\}$	z	$\bar{y}$	$\bar{x}$		$\{\delta_{4y}\|f\}$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$
IC_2	$\{I\delta_{2xy}\|0\}$	$\bar{y}$	$\bar{x}$	z	C_2	$\{\delta_{2xy}\|f\}$	$y+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{2xz}\|0\}$	$\bar{z}$	y	$\bar{x}$		$\{\delta_{2xz}\|f\}$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{2yz}\|0\}$	x	$\bar{z}$	$\bar{y}$		$\{\delta_{2yz}\|f\}$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{2x\bar{y}}\|0\}$	y	x	z		$\{\delta_{2x\bar{y}}\|f\}$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{2\bar{x}z}\|0\}$	z	y	x		$\{\delta_{2\bar{x}z}\|f\}$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$
	$\{I\delta_{2y\bar{z}}\|0\}$	x	z	y		$\{\delta_{2y\bar{z}}\|f\}$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$
C_3	$\{\delta_{3xyz}^{-1}\|0\}$	z	x	y	IC_3	$\{I\delta_{3xyz}^{-1}\|f\}$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$
	$\{\delta_{3xyz}\|0\}$	y	z	x		$\{I\delta_{3xyz}\|f\}$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$
	$\{\delta_{3x\bar{y}z}^{-1}\|0\}$	z	$\bar{x}$	$\bar{y}$		$\{I\delta_{3x\bar{y}z}^{-1}\|f\}$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$
	$\{\delta_{3x\bar{y}z}\|0\}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$	x		$\{I\delta_{3x\bar{y}z}\|f\}$	$y+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$
	$\{\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}\|0\}$	$\bar{z}$	$\bar{x}$	y		$\{I\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}\|f\}$	$z+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$
	$\{\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}\|0\}$	$\bar{y}$	z	$\bar{x}$		$\{I\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}\|f\}$	$y+\frac{1}{4}a$	$\bar{z}+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$
	$\{\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}\|0\}$.	$\bar{z}$	x	$\bar{y}$		$\{I\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}\|f\}$	$z+\frac{1}{4}a$	$\bar{x}+\frac{1}{4}a$	$y+\frac{1}{4}a$
	$\{\delta_{3xy\bar{z}}\|0\}$.	y	$\bar{z}$	$\bar{x}$		$\{I\delta_{3xy\bar{z}}\|f\}$	$\bar{y}+\frac{1}{4}a$	$z+\frac{1}{4}a$	$x+\frac{1}{4}a$

如表 9.17 [表中 $e(-ik\cdot l)$表示 $\exp(-ik\cdot l)$,余同]。

表9.16 金刚石结构在点Γ 的不可约表示

点 Γ	E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	I	$3IC_4^2$	$6IC_4$	$6IC_2$	$8IC_3$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1
Γ_{12}	2	2	0	0	−1	2	2	0	0	−1
Γ_{25}'	3	−1	−1	1	0	3	−1	−1	1	0
Γ_{15}'	3	−1	1	−1	0	3	−1	1	−1	0
Γ_1'	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
Γ_2'	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1
Γ_{12}'	2	2	0	0	−1	−2	−2	0	0	1
Γ_{25}	3	−1	−1	1	0	−3	1	1	−1	0
Γ_{15}	3	−1	1	−1	0	−3	1	−1	1	0

表 9.17 金刚石结构在线 Λ_Λ上的小表示

线 Λ	$\{E\|\vec{l}\}$	$\{\delta_{3xyz}^{-1}\|0\}\{\delta_{3xyz}\|0\}$	$\{I\delta_{2x\bar{y}}\|0\}\ \{I\delta_{2\bar{y}z}\|0\}\ \{I\delta_{2y\bar{z}}\|0\}$
Λ_1	$e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	1	1
Λ_2	$e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	1	−1
Λ_3	$2e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	−1	0

3. 点 $\Delta:\vec{k}=2\pi(\delta,0,0)/a\quad(0<\delta<1)$

小群 $S(\vec{k})$ 是由平移群 $T_{\vec{l}}$的元素乘以表 9.15 中那些 $\hat{R}_i$ 使 x 不变的操作$\{\hat{R}_i|\vec{t}_i\}$而构成。这 8 个 $\hat{R}_i$ 构成点群 $P(\vec{k})=$ 群 C_{4v},而 8 个 $\vec{t}_i$ 中 4 个为零、4 个为 $\vec{f}$。故在点 Δ 的小表示中,商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$的基本操作$\{\hat{R}_i|\vec{t}_i\}$的表示 $\Delta(\vec{t}_i,\hat{R}_i)$为点群 C_{4v} 的不可约表示乘以相因子

$$\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{t}_i]=1 \text{ 或 } \exp[-i\delta\pi/2]\qquad(\vec{t}_i=0 \text{ 或 } \vec{f})$$

从而,线 Δ 上的小表示为表 9.18 所示。

表 9.18　金刚石结构在线Δ 上的小表示(特征标)

线 Δ	$\{E\|\vec{l}\}$	$\{\delta_{2x}\|0\}$	$\{\delta_{4x}^{-1}\|f\}\{\delta_{4x}\|f\}$	$\{I\delta_{2z}\|f\}\{I\delta_{2y}\|f\}$	$\{I\delta_{2yz}\|0\}\{I\delta_{2y\bar{z}}\|0\}$
Δ_1	$e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	1	$e^{-i(\pi/2)\delta}$	$e^{-i(\pi/2)\delta}$	1
Δ_1'	$e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	1	$e^{-i(\pi/2)\delta}$	$-e^{-i(\pi/2)\delta}$	-1
Δ_2	$e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	1	$-e^{-i(\pi/2)\delta}$	$e^{-i(\pi/2)\delta}$	-1
Δ_2'	$e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	1	$-e^{-i(\pi/2)\delta}$	$-e^{-i(\pi/2)\delta}$	1
Δ_5	$2e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	-2	0	0	0

4. 点 X：$\vec{k}=2\pi(1,0,0)/a=(\vec{a}_2^*+\vec{a}_3^*)/2$

(1)点 X 的小群$S(\vec{k})$由平移群元素乘以表 9.15 中使 x 变成 ±x 的 8 个$\{\hat{R}_i|0\}$和变成$(\pm x+a/4)$的 8 个$\{\vec{R}_i|\vec{f}\}$构成。对应点群$P(\vec{k})$为 4 重轴沿 X 方向的群$D_{4h}=D_4\times C_i=D_4\times\{\hat{E},\hat{I}\}$。

群$P(\vec{k})$的元素或使$\vec{k}$不变，或使$\vec{k}$变成为$-\vec{k}$，而

$$-\vec{k}=2\pi(\bar{1},0,0)/a=\vec{k}-(\vec{a}_2^*+\vec{a}_3^*)$$

和$\vec{k}$等价。由式(9.104)和(9.105)知，式(9.56)因子$\exp[i\vec{h}_{\vec{p}}\cdot\vec{\alpha}]$为(令$\vec{\alpha}'=\vec{f}$)

$$\exp[-i\vec{f}\cdot(\vec{a}_2^*+\vec{a}_3^*)]=\exp[-i2\pi/2]=-1 \qquad (9.106)$$

所以要用第五节中的方法求小表示。

(2)由式(8.2)及(9.103)知，$\vec{k}$和$\vec{l}=l_1\vec{a}_1+l_2\vec{a}_2+l_3\vec{a}_3$的乘积

$$\vec{k}\cdot\vec{l}=(l_2+l_3)\pi \qquad (9.107)$$

故满足式(9.91)的$\vec{l}_k$就是(l_2+l_3)为偶的$\vec{l}$。因此，式(9.92)中的陪集代表元素$\hat{T}(\vec{l}_2)$可选为$\hat{T}(\vec{a}_2)$。同时，由式(9.93)，$\hat{T}(\vec{l}_1)=\hat{E}$。又因群$T_{\vec{l}}/T_{\vec{k}}$的阶$f=2$，群$P(\vec{k})$的阶$\gamma=16$，商群$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$有 32 个代表元素。记$T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_1)=\{\hat{E}|\vec{0}\}$，$T_{\vec{k}}\hat{T}(\vec{l}_2)=\{\hat{E}|\vec{1}\}$，$\hat{T}(\vec{l}_1)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)=\{\hat{p}_n|\vec{\beta}_n\}$，$\hat{T}(\vec{l}_2)\hat{g}(\vec{\beta}_n,\vec{p}_n)=\{\hat{p}_n|\vec{\beta}_n+\vec{1}\}$而$\vec{\beta}_n=0$或$\vec{f}$，则此商群

$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$的 32 个元素如表 9.19 所示。这 32 个元素分成 14 类。这种分类的根据当然是群元的乘法关系。例如:

$$\{\hat{\delta}_{2z}|0\}^{-1}\{\hat{I}|\vec{f}\}\{\hat{\delta}_{2z}|0\}=\{\hat{I}|\hat{\delta}_{2z}^{-1}\vec{f}\}$$

而
$$\hat{\delta}_{2z}^{-1}\vec{f}=(\bar{1},\bar{1},1)a/4=\vec{f}-\vec{a}_3$$

所以$\{\hat{I}|\hat{\delta}_{2z}^{-1}\vec{f}\}=\{\hat{I}|\vec{f}-\vec{a}_3\}$属于集合$\{\hat{I}|\vec{f}+\vec{1}\}$，和表中将$\{\hat{I}|\vec{f}\}$和$\{\hat{I}|\vec{f}+\vec{1}\}$划成一类相一致。因此，商群$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$应有 14 个不可约表示，如表 9.19 所示。

(3)因为$\{\hat{E}|\vec{1}\}$和商群$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$所有元素对易(在此群中自成一类)且$\{\hat{E}|\vec{1}\}^2=\{\hat{E}|\vec{0}\}$。故在所有表示中，它只能是 $c1=\pm1$，这里 1 为单位矩阵。可证:它有 10 个 $c=1$ 的表示，和群 D_{4h} 的表示一致，其中$\{\hat{p}_n|\vec{\beta}_n+\vec{1}\}$和$\{\hat{p}_n|\vec{\beta}_n\}$的矩阵相同;另有 4 个 $c=-1$ 的 2 维表示，其中，这两种矩阵反号。只有这后 4 个表示是群 $S(\vec{k})$的允许表示，因为据式(9.107)，前 10 个表示不满足式(9.97)。

根据含 32 个群元的商群$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$的 4 个允许表示，我们可作出含 16N 个群元的 $\vec{k}$ 小群 $S(\vec{k})$的 4 个允许表示，如表 9.20 所示。其中，平移群的N个元素分成$\{\hat{E}|\vec{l}_{\vec{k}}\}$和$\{\hat{E}|\vec{l}_{\vec{k}}+\vec{l}_2\}$两栏单独列出。

表 9.20 金刚石结构在点X 的小表示(特征标)

点 X	$\{E\|\vec{l}_{\vec{k}}\}$	$\{E\|\vec{l}_{\vec{k}}+\vec{l}_2\}$	$\{\delta_{2x}\|0\}$	$\{\delta_{4x}^{-1}\|f\}$ $\{\delta_{4x}\|f\}$	$\{I\delta_{2z}\|f\}$ $\{I\delta_{2y}\|f\}$	$\{I\delta_{2yz}\|0\}$ $\{I\delta_{2y\bar{z}}\|0\}$
X_1	2	-2	2	0	0	2
X_2	2	-2	2	0	0	-2
X_3	2	-2	-2	0	0	0
X_4	2	-2	-2	0	0	0

续表

点 X	$\{I\|f\}$	$\{I\delta_{2x}\|f\}$	$\{I\delta_{4x}^{-1}\|0\}$ $\{I\delta_{4x}\|0\}$	$\{\delta_{2z}\|0\}$ $\{\delta_{2y}\|0\}$	$\{\delta_{2yz}\|f\}$	$\{\delta_{2y\bar{z}}\|f\}$
X_1	0	0	0	0	0	0
X_2	0	0	0	0	0	0
X_3	0	0	0	0	2	-2
X_4	0	0	0	0	-2	2

表 9.19　金刚石结构在点X的商群 $S(\vec{k})/T_{\Gamma}$的不可约表示（特征标）

	$\{E\|0\}$	$\{E\|1\}$	$\{\delta_{2x}\|0\}$	$\{\delta_{2x}\|1\}$	$\{\delta_{4x}^{-1},\delta_{4x}\|f\}$ $\{\delta_{4x}^{-1},\delta_{4x}\|f+1\}$	$\{I\delta_{2z},I\delta_{2y}\|f\}$ $\{I\delta_{2z},I\delta_{2y}\|f+1\}$	$\{I\delta_{2yz}\|0\}$ $\{I\delta_{2y\bar{z}}\|0\}$	$\{I\delta_{2yz}\|1\}$ $\{I\delta_{2y\bar{z}}\|1\}$	$\{I\|f\}$ $\{I\|f+1\}$	$\{I\delta_{2x}\|f\}$ $\{I\delta_{2x}\|f+1\}$	$\{I\delta_{4x}^{-1},I\delta_{4x}\|0\}$ $\{I\delta_{4x}^{-1},I\delta_{4x}\|1\}$	$\{\delta_{2z},\delta_{2y}\|0\}$ $\{\delta_{2z},\delta_{2y}\|1\}$	$\{\delta_{2yz}\|f\}$ $\{\delta_{2y\bar{z}}\|f+1\}$	$\{\delta_{2yz}\|f+1\}$ $\{\delta_{2y\bar{z}}\|f\}$
M_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
M_2	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	−1
M_3	1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1
M_4	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	1	1
M_5	2	2	−2	−2	0	0	0	0	2	−2	0	0	0	0
M_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
M_2'	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	1
M_3'	1	1	1	1	−1	1	−1	−1	−1	−1	1	−1	1	1
M_4'	1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
M_5'	2	2	−2	−2	0	0	0	0	−2	2	0	0	0	0
X_1	2	−2	2	−2	0	0	2	−2	0	0	0	0	0	0
X_2	2	−2	2	−2	0	0	−2	2	0	0	0	0	0	0
X_3	2	−2	−2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	−2
X_4	2	−2	−2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	−2	2

注意，这4个允许表示都是二维的（不包括点式群中常有的一维恒等表示）。因而，X 点的能级最少是两度简并的。其原因是基元中两原子相同，因而某些对称操作中含有分数平移 $\vec{f}$。

5. 点 L：$\vec{k}=\pi(1,1,1)/a=(\vec{a}_1^*+\vec{a}_2^*+\vec{a}_3^*)/2$

和点 X 的情况类似。点群 $P(\vec{k})$ 为 $D_{3d}=D_3\times c_i$。用类似方法得到的结果列于表 9.21。其中，群 T_K 元素 $\hat{T}(\vec{l}_k)$ 的平移矢 $\vec{l}_k$ 是 $(l_1+l_2+l_3)$ 为偶的任意晶格矢。$\hat{T}(\vec{l}_2)$ 可选为 $\hat{T}(\vec{a}_1)$。

表 9.21　金刚石结构在点L 的小表示（特征标）

点 L	$\{E\|\vec{l}_k\}$	$\{E\|\vec{l}_k+\vec{l}_2\}$	$\{\delta_{3xyz}^{-1},\delta_{3xyz}\|0\}$	$\{I\delta_{2x\bar{y}},I\delta_{2\bar{z}x},I\delta_{2y\bar{z}}\|0\}$	$\{I\|f\}$	$\{I\delta_{3xyz}^{-1},I\delta_{3xyz}\|f\}$	$\{\delta_{2x\bar{y}},\delta_{2\bar{z}x},\delta_{2y\bar{z}}\|f\}$
L_1	1	−1	1	1	1	1	1
L_2	1	−1	1	−1	1	1	−1
L_3	2	−2	−1	0	2	−1	0
L_1'	1	−1	1	1	−1	−1	−1
L_2'	1	−1	1	−1	−1	−1	1
L_3'	2	−2	−1	0	−2	1	0

注意，就对商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$ 的代表元素（的表示）而言，所得的 6 个表示和群 D_{3d} 的 6 个表示一样。但是，对于含有 $\vec{f}$ 的基本操作，前者并不是从后者乘以 $\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{f}]$ 得到的，因为

$$\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{f}]=\exp[-i3\pi/4]\neq 1$$

三、相容性关系

沿着对称线 Λ 线 Δ 的波矢群必为这些线上特殊对称点 Γ，L 或 Γ，X 的波矢群的子群。所以，这些线上和点上的不可约表示是相容的，其相容性关系如表 9.22 所示。

第七节　空间群的双值表示和旋轨分裂

当晶体中电子的哈密顿量包括自旋时，电子的波函数就必须

表 9.22 金刚石结构的相容性关系

点 Γ	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{25}'	Γ_{15}'	Γ_1'	Γ_2'	Γ_{12}'	Γ_{25}	Γ_{15}
线 Λ	Λ_1	Λ_2	Λ_3	$\Lambda_1+\Lambda_3$	$\Lambda_2+\Lambda_3$	Λ_2	Λ_1	Λ_3	$\Lambda_2+\Lambda_3$	$\Lambda_1+\Lambda_3$
点 Γ	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{25}'	Γ_{15}'	Γ_1'	Γ_2'	Γ_{12}'	Γ_{25}	Γ_{15}
线 Δ	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1+\Delta_2$	$\Delta_2'+\Delta_5$	$\Delta_1'+\Delta_5$	Δ_1'	Δ_2'	$\Delta_1'+\Delta_2'$	$\Delta_2+\Delta_5$	$\Delta_1+\Delta_5$
点 X				X_1	X_2		X_3	X_4		
线 Δ				$\Delta_1+\Delta_2'$	$\Delta_1'+\Delta_2$		Δ_5	Δ_5		
点 L			L_1	L_2	L_3	L_1'	L_2'	L_3'		
线 Λ			Λ_1	Λ_2	Λ_3	Λ_1	Λ_2	Λ_3		

包括自旋，反映出对自旋的依赖性。为此，如第四章第一节所述，我们可引入双值群概念，并用它的新增表示(双值表示)来分类电子态。

本节简述双值空间群及其表示，能级的旋轨耦合分裂，并举金刚石型晶体的一些例子。

一、双值空间群及其表示

1. 双值平移群及其表示：

引入代表 2π 转动但不等于恒元 $\hat{E}$ 的算符 $\hat{\bar{E}}$，它和所有平移都是对易的。存在二阶群 $C_1^*=\{\hat{E},\hat{\bar{E}}\}$，双值平移群 $T_{\vec{l}}^*$ 是直乘群

$$T_{\vec{l}}^*=T_{\vec{l}}\times C_1^* \qquad (9.108)$$

群 C_1^* 只有二个 1 维不可约表示 D 和 D'：

$$D(\bar{E})=1 \qquad \text{偶表示}$$

$$D'(\bar{E})=-1 \qquad \text{奇表示}$$

因而，$T_{\vec{l}}^*$ 的不可约表示也分两类：

$$\begin{aligned} D^{(\vec{k})}(\vec{l},\hat{\bar{E}})&=\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]=D^{(\vec{k})}(\vec{l},\hat{E}) \\ D'^{(\vec{k})}(\vec{l},\hat{\bar{E}})&=-\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]=-D'^{(\vec{k})}(\vec{l},\hat{E}) \end{aligned} \qquad (9.109)$$

表示 $D^{\prime(\vec{k})}$称为新增(双值)表示，它也是一维的，且

$$D^{\prime(\vec{k})}(\vec{l}',\hat{\bar{E}})D^{\prime(\vec{k})}(\vec{l},\hat{E})=D^{\prime(\vec{k})}(\vec{l}'+\hat{\bar{E}}\vec{l},\hat{\bar{E}}\hat{E})=-\exp[-i\vec{k}\cdot(\vec{l}+\vec{l}')]$$

$$=D^{\prime(\vec{k})}(\vec{l}+\vec{l}',\hat{\bar{E}}\hat{E})$$

说明

$$\hat{\bar{E}}\vec{l}=\hat{E}\vec{l}=\vec{l} \tag{9.110}$$

半奇数自旋的电子态只能按 $D^{\prime(\vec{k})}$分类。

2. 双值空间群及其表示:

类似的扩充可得到双值空间群 S^*，它的商群:

$$S^*/T_{\uparrow}=T_{\uparrow}\{\hat{g}(0,\hat{E}),\hat{g}(0,\hat{\bar{E}}),\cdots\hat{g}(\vec{t}_h,\hat{R}_h),\hat{g}(\vec{t}_h,\hat{\bar{R}}_h)\}$$

其中

$$\hat{\bar{R}}_i=\hat{R}_i\hat{\bar{E}} \tag{9.111}$$

双值空间群中的乘法规则是:

$$\begin{aligned}&\hat{g}(\vec{\tau},\hat{\bar{R}})\hat{g}(\vec{\tau}',\hat{R}')=\hat{g}(\hat{R}\vec{\tau}'+\vec{\tau},\hat{\bar{R}}\hat{R}')\\&\hat{g}(\vec{\tau},\hat{\bar{R}})^{-1}=\hat{g}(-\hat{R}^{-1}\vec{\tau},\hat{\bar{R}}^{-1})\end{aligned} \tag{9.112}$$

注意其中转动部份的乘积遵循双值群乘法规则，但有关的平移矢量却是被简单群规则所决定，因为有式(9.111)和(9.110)。

类似于在双值点群中的做法，可以得到双值空间群的表示，包括个数和维度一般都不同于原简单群表示的一些双值表示。在双值表示中，$\hat{g}(0,\hat{\bar{E}})$比 $\hat{g}(0,\hat{E})$的表示矩阵多一个负号。半奇数自旋的电子态只能按新增表示分类。

二、能级的旋轨耦合分裂

将前述简单空间群的不可约表示和自旋函数为基的 $D^{1/2}$ 表示直乘，再按双值空间群的不可约表示约化，就得到旋轨耦合态的正确分类和标志。在哈密顿量包括旋轨耦合能等依赖自旋的项时，与双值空间群不同的不可约表示对应的能级一般是不同的，反映出了能级的旋轨分裂等。

约化的办法是第二章中讲的直乘表示约化的办法。这里，下述关系是很有用的：对于任何角度为 α 的真或非真旋转操作，$D^{1/2}$ 表示的特征标都是 $2\cos\alpha/2$，因为这相当于式(3.99)中的 $j=1/2$，且电子的内禀宇称为偶。

三、金刚石型晶体的双值表示(对照前节)

1. 点 Γ：双值小表示即双值点群 $O_h{}^*$ 的新增不可约表示，如表 9.23 所示。这就是第六章第五节双值群 O^* 双值表示的简单扩充(和群 C_i 直乘)。

表 9.23 金刚石结构在点 Γ 的双值点群 $O_h{}^*$的附加不可约表示(特征标)

点 Γ	E	$\bar{E}$	$3C_4^2$ $3\bar{C}_4^2$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$	$6C_2$ $6\bar{C}_2$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	I	$\bar{I}$	$3IC_4^2$ $3I\bar{C}_4^2$	$6IC_4$	$6I\bar{C}_4$	$6IC_2$ $6I\bar{C}_2$	$8IC_3$	$8I\bar{C}_3$
Γ_6^+	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	-1	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	-1
Γ_7^+	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1
Γ_8^+	4	-4	0	0	0	0	-1	1	4	-4	0	0	0	0	-1	1
Γ_6^-	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	-1	-2	2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-1	1
Γ_7^-	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1	-2	2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-1	1
Γ_8^-	4	-4	0	0	0	0	-1	1	-4	4	0	0	0	0	1	-1

2. 点 Λ：双值小表示由双值点群 $C_{3v}{}^*$ 的新增不可约表示决定，如表 9.24 所示。

表 9.24 金刚石结构在线 Λ 上的双值小表示(特征标)

线 Λ	$\{E\|\vec{l}\}$	$\{\bar{E}\|\vec{l}\}$	$\{\delta_{3xyz}^{-1},\delta_{3xyz}\|0\}$	$\{\bar{\delta}_{3xyz}^{-1},\bar{\delta}_{3xyz}\|0\}$	$\{I\delta_{2x\bar{y}},I\delta_{2\bar{x}z},I\delta_{2y\bar{z}}\|0\}$	$\{I\bar{\delta}_{2x\bar{y}},I\bar{\delta}_{2\bar{x}z},I\bar{\delta}_{2y\bar{z}}\|0\}$
Λ_4	$e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	$-e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	-1	1	i	$-i$
Λ_5	$e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	$-e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	-1	1	$-i$	i'
Λ_6	$2e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	$-2e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	1	-1	0	0

3. 点 Δ：双值小表示为双值点群 $C_{4v}{}^*$ 的新增不可约表示乘以相因子 1 或 $\exp[-i\delta\pi/2]$，如表 9.25 所示。

表 9.25 金刚石结构在线Δ 上的双值小表示(特征标)

线 Δ	$\{E\|\vec{l}\}$	$\{\bar{E}\|\vec{l}\}$	$\{\delta_{2x},\bar{\delta}_{2x}\|0\}$	$\{\delta_{4x}^{-1},\delta_{4x}\|f\}$	$\{\bar{\delta}_{4x}^{-1},\bar{\delta}_{4x}\|f\}$	$\{I\delta_{2z},I\delta_{2y},I\bar{\delta}_{2z},I\bar{\delta}_{2y}\|f\}$	$\{I\delta_{2yz},I\delta_{2y\bar{z}},I\bar{\delta}_{2yz},I\bar{\delta}_{2y\bar{z}}\|0\}$
Δ_6	$2e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	$-2e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	0	$\sqrt{2}e(-i\pi\delta/2)$	$-\sqrt{2}e(-i\pi\delta/2)$	0	0
Δ_7	$2e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	$-2e(-i\vec{k}\cdot\vec{l})$	0	$-\sqrt{2}e(-i\pi\delta/2)$	$\sqrt{2}e(-i\pi\delta/2)$	0	0

4. 点 X

引入群 $S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$ 的双值群,它是以$\{\hat{E}|\vec{0}\}$和$\{\hat{\bar{E}}|\vec{0}\}$乘商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$而得到的,因而有64个元素,共分为16类,其中$\{\hat{E}|\vec{0}\}$,$\{\hat{\bar{E}}|\vec{0}\}$,$\{\hat{E}|\vec{1}\}$,$\{\hat{\bar{E}}|\vec{1}\}$均自成一类。新增的两个不可约表示的维度平方和应等于新增的元素个数 32。故均是 4 维的$(4^2+4^2=32)$,记为 X_5 和 X_6。其中仅 X_5 是允许的双值表示。在这个表示中,$\{\hat{E}|\vec{0}\}$和$\{\hat{\bar{E}}|\vec{1}\}$的迹是 4,而$\{\hat{\bar{E}}|\vec{0}\}$和$\{\hat{E}|\vec{1}\}$的迹是$(-4)$。

再用前节中类似方法,可得双值小表示。

5. 点 L:用类似于点 X 的方法得到双值小表示如表 9.26 所示。它和双值点群 D_{3d}^* 的不可约表示相像,类似前节。

在上述对称点线间的相容关系如表 9.27。

简单群不可约表示的态在计入自旋后按双值群不可约表示约化的结果如表 9.28 所示。注意 X 点的小表示不发生能级的旋轨分裂。

第八节 空间群不可约表示和时间反演简并

孤立晶体的有关哈密顿量不仅对空间群对称变换是不变的,而且对时间反演变换 $\hat{T}$ 也是不变的。本节讨论在这种系统中 $\hat{T}$ 所引入的附加简并。它们是第四章第六节的原则在晶体态中的体现。

一、平移子群不可约表示间的时间反演简并

1. 无自旋(或整数自旋)系统

表 9.26　金刚石结构在点L的双值小表示（特征标）

点 L	$\{E\|\vec{l}_k\}$ $\{\bar{E}\|\vec{l}_k+\vec{l}_2\}$	$\{\bar{E}\|\vec{l}_k\}$ $\{E\|\vec{l}_k+\vec{l}_2\}$	$\{\delta_{3xyz}^{-1}\|0\}$ $\{\delta_{3xyz}\|0\}$	$\{\bar{\delta}_{3xyz}^{-1}\|0\}$ $\{\bar{\delta}_{3xyz}\|0\}$	$\{I\delta_{2xy}0\}$ $\{I\delta_{2xz}\|0\}$ $\{I\delta_{2yz}\|0\}$	$\{I\bar{\delta}_{2xy}0\}$ $\{I\bar{\delta}_{2xz}\|0\}$ $\{I\bar{\delta}_{2yz}\|0\}$
L_4^+	1	-1	-1	1	i	$-i$
L_5^+	1	-1	-1	1	$-i$	i
L_6^+	2	-2	1	-1	0	0
L_4^-	1	-1	-1	1	i	$-i$
L_5^-	1	-1	-1	1	$-i$	i
L_6^-	2	-2	1	-1	0	0

续　表

点 L	$\{I\|f\}$	$\{\bar{I}\|f\}$	$\{I\delta_{3xyz}^{-1}\|f\}$ $\{I\delta_{3xyz}\|f\}$	$\{I\bar{\delta}_{3xyz}^{-1}\|f\}$ $\{I\bar{\delta}_{3xyz}\|f\}$	$\{\delta_{2x\bar{y}}\|f\}$ $\{\delta_{2\bar{x}z}\|\bar{f}\}$ $\{\delta_{2y\bar{z}}\|f\}$	$\{\bar{\delta}_{2x\bar{y}}\|f\}$ $\{\bar{\delta}_{2\bar{x}z}\|f\}$ $\{\bar{\delta}_{2y\bar{z}}\|f\}$
L_4^+	1	-1	-1	1	i	$-i$
L_5^+	1	-1	-1	1	$-i$	i
L_6^+	2	-2	1	-1	0	0
L_4^-	-1	1	1	-1	$-i$	i
L_5^-	-1	1	1	-1	i	$-i$
L_6^-	-2	2	-1	1	0	0

表 9.27　金刚石结构某些双值表示间的相容关系

点 Γ	Γ_6^+	Γ_7^+	Γ_8^+	Γ_6^-	Γ_7^-	Γ_8^-
线 Λ	Λ_6	Λ_6	$\Lambda_4+\Lambda_5+\Lambda_6$	Λ_6	Λ_6	$\Lambda_4+\Lambda_5+\Lambda_6$
点 Γ	Γ_6^+	Γ_7^+	Γ_8^+	Γ_6^-	Γ_7^-	Γ_8^-
线 Δ	Δ_6	Δ_7	$\Delta_6+\Delta_7$	Δ_6	Δ_7	$\Delta_6+\Delta_7$
点 X			X_5			
线 Δ			$\Delta_6+\Delta_7$			
点 L	L_4^+	L_5^+	L_6^+	L_4^-	L_5^-	L_6^-
线 Λ	Λ_4	Λ_5	Λ_6	Λ_4	Λ_5	Λ_6

表 9.28 金刚石结构轨道自旋直乘表示的约化

Γ_i	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{25}'	Γ_{15}'	Γ_1'	Γ_2'	Γ_{12}'	Γ_{25}	Γ_{15}
$\Gamma_i \times D^{(1/2)}$	Γ_6^+	Γ_7^+	Γ_8^+	$\Gamma_7^+ + \Gamma_8^+$	$\Gamma_7^+ + \Gamma_8^+$	Γ_6^-	Γ_7^-	Γ_8^-	$\Gamma_7^- + \Gamma_8^-$	$\Gamma_7^- + \Gamma_8^-$
Λ_i		Λ_1	Λ_2		Λ_3					
$\Lambda_i \times D^{(1/2)}$		Λ_6	Λ_6		$\Lambda_4 + \Lambda_5 + \Lambda_6$					
Δ_i	Δ_1	Δ_1'	Δ_2	Δ_2'	Δ_5					
$\Delta_i \times D^{(1/2)}$	Δ_6	Δ_6	Δ_7	Δ_7	$\Delta_6 + \Delta_7$					
X_i	X_1	X_2	X_3	X_4						
$X_i \times D^{(1/2)}$	X_5	X_5	X_5	X_5						
L_i	L_1^+	L_2^+		L_3^+		L_1^-	L_2^-		L_3^-	
$L_i \times D^{(1/2)}$	L_6^+	L_6^+		$L_4^+ + L_5^+ + L_6^+$		L_6^-	L_6^-		$L_4^- + L_5^- + L_6^-$	

其不可约表示 $\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]$ $(\vec{k}\neq 0)$ 的复共轭表示是 $\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}]$。二者不等价,属情况 b。故引入附加简并:

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k}) \quad (\vec{k}\neq 0) \tag{9.113}$$

当 $\vec{k}=0$ 时二者重合,为实表示,属情况 a,按表 4.1,无简并。图 9.13(a)示出上述情况。这里有

$$(\partial E/\partial\vec{k})_{\vec{k}=0} = 0$$

2. 半奇数自旋系统

由式(9.109)可见,双值平移群 T_l^* 的新增表示 $D'^{(\vec{k})}$ $(\vec{k}\neq 0)$ 不等价于其复共轭表示,属情况 b,因而也有式(9.113)的附加简并;当 $\vec{k}=0$ 时,二者重合,是实表示,属情况 a。但由表 4.1 可见,现在有两度简并。因此,不管 $\vec{k}$ 为零与否,都有 $\hat{T}$ 引入的二度简并,符合 Kramers 定理。图 9.13(c)示这种情况。并且有:

$$(\partial E_1/\partial\vec{k})_{\vec{k}=0} + (\partial E_2/\partial\vec{k})_{\vec{k}=0} = 0$$

图 9.13(b)表示在这种时间反演不变系统的哈密顿中忽略自旋有关项时(即对自旋分量的简并未被解除前)的情况。

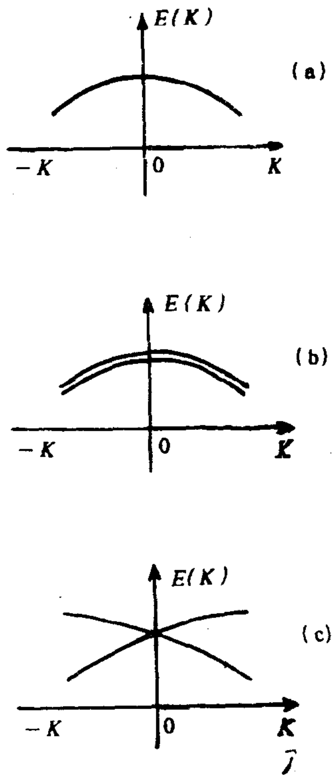


图 9.13　$\vec{k}=0$附近平移群不可约表示的时间反演简并

(a)无自旋粒子

(b)有自旋粒子，不计自旋有关的作用项

(c)有自旋粒子，计及自旋有关的作用项

空间群中其它对称操作还可能引入其它简并，但不能解除这里的简并。

二、空间群不可约表示的时间反演简并

(1)设$\vec{k}$和$(-\vec{k})$不属于同一个波矢星$\{\vec{k}\}$

空间群表示$D^{\{\vec{k}\}\lambda}$和$D^{\{\vec{k}\}\lambda *}$分别由群$S(\vec{k})$和$S(-\vec{k})$的允许不可

约表示（作为小表示）为基础结构而来。由于$\vec{k}$和$(-\vec{k})$不属同一个波矢星，故这两个表示不等价，属情况 b。因而，不论计入自旋否，都有时间反演不变所引入的附加简并，即式(9.113)。现在，它表示$\{\vec{k}\}$和$\{-\vec{k}\}$的本征值相同。这不是空间群对称元素所能引入的简并。但就一个给定的$\vec{k}$而言，没有进一步的简并存在，如表 9.29 所示。

表 9.29　在空间群的给定$\vec{k}$的不可约小表示间，时间反演引入的附加简并

	类别	$D^{\{k\}\lambda}$ 和 $D^{\{k\}\lambda *}$ 关系	Herring 鉴别式	无自旋粒子	半奇数自旋粒子
$\vec{k}$和$-\vec{k}$不属同一$\{\vec{k}\}$	b	不等价	$\sum\limits_{\{Q\|q\}}\chi_{\vec{k}\lambda}(\{Q\|q\}^2)=0$	对给定$\vec{k}$无附加简并	对给定$\vec{k}$无附加简并
$\vec{k}$和$-\vec{k}$属同一$\{\vec{k}\}$	a	等价于同一实表示	$\sum\limits_{\{Q\|q\}}\chi_{\vec{k}\lambda}(\{Q\|q\}^2)=h_{\vec{k}}$	对给定$\vec{k}$无附加简并	对给定$\vec{k}$有附加双重简并
	b	不等价	$\sum\limits_{\{Q\|q\}}\chi_{\vec{k}\lambda}(\{Q\|q\}^2)=0$	对给定$\vec{k}$有附加双重简并	对给定$\vec{k}$有附加双重简并
	c	互相等价，但不等价于实表示	$\sum\limits_{\{Q\|q\}}\chi_{\vec{k}\lambda}(\{Q\|q\}^2)=-h_{\vec{k}}$	对给定$\vec{k}$有附加双重简并	对给定$\vec{k}$无附加简并

(2)设$\vec{k}$和$(-\vec{k})$属于同一波矢星$\{\vec{k}\}$

这时，简并关系(9.113)已包含在空间群对称所要求的简并中，但时间反演可能对给定的$\vec{k}$的本征值引入新的简并，如表 9.29 所示。因为空间群不可约表示$D^{\{\vec{k}\}\lambda}$和$D^{\{\vec{k}\}\lambda *}$的关系还决定于表示指标λ，故表中所示时间反演简并的表现还决定于λ。

表示$D^{\{\vec{k}\}\lambda}$是由小表示，即群$S(\vec{k})$的不可约表示生成的。Herring 提出了一种根据群$S(\vec{k})$的不可约表示$D^{\vec{k}\lambda}(\vec{\alpha},\hat{p})$的性质确定$D^{\{\vec{k}\}\lambda}$属于表 4.1 中情形 a、b 或 c 的方便检验法（证明略[40]），如表 9.29 所示。这种检验式中的求和只涉及式(8.50)右端{ }中的 h 个代表元素$\hat{g}(\vec{t}_j,\vec{R}_j)$的一部份，记为$\hat{g}(\vec{q},\hat{Q})$——这些元素$\hat{g}(\vec{q},\hat{Q})$的转动部份$\hat{Q}$满足

$$\hat{Q}\vec{k} = -\vec{k} + \vec{h} \tag{9.114}$$

检验式中的 $h_{\vec{k}}$ 是 $\vec{k}$ 点群 $P(\vec{k})$ 的阶，$\chi_{\vec{k}\lambda}$ 是 $\vec{k}$ 小群 $S(\vec{k})$ 的允许表示 $D^{k\lambda} = D_{11}$ 的特征标。显然，$\hat{g}(\vec{q}, \hat{Q})^2$ 在 $\vec{k}$ 小群 $S(\vec{k})$ 内。所以，该检验式用起来很方便。

三、金刚石晶体空间群表示中的时间反演简并

(1)点 Γ、X 和 Δ 的表示：

无自旋：情形 a；半整自旋：情形 c。均无附加简并。

(2)点 Λ 的表示 $(\Lambda_4 + \Lambda_5)$，点 L 的表示 $(L_4^+ + L_5^+)$ 及 $(L_4^- + L_5^-)$：这些双值表示都因时间反演不变而成为两度简并的，属半整自旋系统的情形 b。

(3)一般点 $\vec{k}$ 的表示：

满足式(9.114)的 $\hat{g}(\vec{q}, \hat{Q}) = \hat{g}(\vec{f}, \hat{I}) = \{\hat{I}|\vec{f}\}$。故 $\hat{g}(\vec{f}, \hat{I})^2 = \{\hat{I}|\vec{f}\}^2 = \{\hat{E}|0\}$ 属于群 $S(\vec{k}) =$ 群 $T_{\vec{T}}$，其小表示 $D^{\vec{k}}(0, \hat{E}) = \chi_k(0, \hat{E}) = 1$ 为点群 C_1 的阶。从表 9.29 中看出，这属情况 a，无简并。

当计入半整自旋时，因为 $\hat{\bar{I}}\vec{k} = \hat{\bar{E}}(-\vec{k}) = -\vec{k}$，故 $\{\hat{\bar{I}}|\vec{f}\}$ 也可作为 $\hat{g}(\vec{q}, \hat{Q})$，且 $\{\hat{\bar{I}}|\vec{f}\}^2 = \{\hat{\bar{E}}^2|0\}$。这时波矢群 $T_{\vec{T}}^*$ 的新增(一维)表示 $D^{\bar{\vec{k}}}(0, E) = D^{\bar{\vec{k}}}(0, \hat{\bar{E}}^2) = 1$，故检验式的求和给出 2，为点群 C_1^* 的阶。因而仍属情况 a，但有附加简并。

综合这里的(1)－(3)，加上表 9.23 到表 9.28 等可知：任何其点群 G_0 具有对称操作 $\hat{I}$ 的空间群，当计及电子自旋时，每个 $\vec{k}$ 值的能量最少是双重简并的。

第九节　晶格振动格波

晶格振动的每个固有频率 ω（或相应声子的能量 $\hbar\omega$）对应着特定的格波，有如分子振动的频率对应着正则振动，描述格波的振动态函数也类似的是相应的空间群不可约表示的基矢。我们将讨论格波的对称性问题，并密切和分子振动相联系和比较。本

节首先讨论格波的定义和性质。

一、晶格振动的描述和基本运动方程

1. 选任一晶格原胞的中心为原点 0，以原胞基矢 $\vec{a}_1$，$\vec{a}_2$ 和 $\vec{a}_3$ 为基矢作一坐标系，则任一原子的位置

$$\vec{X}^0(\vec{s},\vec{l})=\vec{s}+\vec{l} \tag{9.115}$$

其中 $\vec{l}$ 为该原子所在原胞的中心位置矢量，$\vec{s}$ 是起点在相应原胞中心，终点在该原子处的矢量。$\vec{l}$ 有 N 个取值，N 是原胞数；$\vec{s}$ 有 n 个取值，n 是晶格原胞中的原子数。

同时，在每个原子上固定一个描述原子位移的笛卡尔直角坐标系。不同原子坐标系的三个基矢 $\vec{i}_\alpha$ (其中 $\alpha=x,y,z$，即 $\vec{i}_x\equiv\vec{i}$，$\vec{i}_y\equiv\vec{j}$，$\vec{i}_z\equiv\vec{k}$)是同样的：它们相互平行且都是单位长。对应的，位于 $(\vec{s}+\vec{l})$ 处原子的振动坐标记为 $X_\alpha(\vec{s},\vec{l})$。

类似于分子振动中的处理，引用质量权重坐标 $A_\alpha(\vec{s},\vec{l})=\sqrt{m_s}\,X_\alpha(\vec{s},\vec{l})$，则对应的基矢 $\vec{i}_\alpha$ 现在要换为 $\vec{e}_\alpha^{\,s}$：$\vec{e}_x^{\,s}$，$\vec{e}_y^{\,s}$，$\vec{e}_z^{\,s}$ (9.116)

使位于 $(\vec{s},\vec{l})$ 的原子在 α 方向的位移

$$\vec{q}_\alpha(\vec{s},\vec{l})=A_\alpha(\vec{s},\vec{l})\vec{e}_\alpha^{\,s}=X_\alpha(\vec{s},\vec{l})\vec{i}_\alpha \tag{9.117}$$

描述晶格原子位移的坐标系如图 9.14 所示。

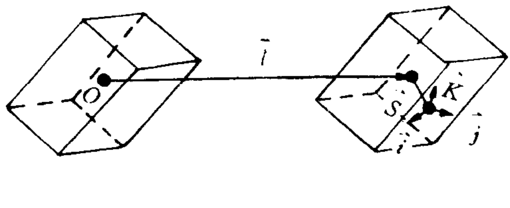


图 9.14 描述晶格原子位移的坐标系

于是,晶格的总位移态$\vec{q}$由$3nN$个矢量$\vec{q}_\alpha(\vec{s},\vec{l})$来描述。用$3nN$个$A_\alpha(\vec{s},\vec{l})$可以排出一列阵以代表$\vec{q}$。在这里,为了简单,$\vec{s}$和$\vec{l}$既是矢量,又以它们取值的次序作为列阵元素$A_\alpha(\vec{s},\vec{l})$的排列次序。

2.类似于式(2.102),质量加权坐标$A_\alpha(\vec{s},\vec{l},t)$满足的运动方程是:

$$\ddot{A}_\alpha(\vec{s},\vec{l},t)+\sum_{\alpha'\vec{s}'\vec{l}'}D_{\alpha\alpha'}(\vec{s},\vec{l};\vec{s}',\vec{l}')A_{\alpha'}(\vec{s}',\vec{l}',t)=0 \tag{9.118}$$

其中加权力常数矩阵元

$$D_{\alpha\alpha'}(\vec{s},\vec{l};\vec{s}',\vec{l}')=\left.\frac{\partial^2 V}{\partial A_\alpha(\vec{s},\vec{l})\partial A_{\alpha'}(\vec{s}',\vec{l}')}\right|_{\text{所有 } A_s'=0} \tag{9.119}$$

式中V为原子间相互作用总位能:

$$V=\frac{1}{2}\sum_{\substack{\alpha\vec{s}\vec{l}\\ \alpha'\vec{s}'\vec{l}'}}A_\alpha^*(\vec{s},\vec{l})D_{\alpha\alpha'}(\vec{s},\vec{l};\vec{s}',\vec{l}')A_{\alpha'}(\vec{s}',\vec{l}') \tag{9.120}$$

显然,这类似方程(2.106)。又,类似于式(2.132),V对于晶格的空间群S是变换不变的。

二、振动坐标的傅氏变换

晶格振动问题是一个$3nN$自由度的问题,其中N是非常大的数。在前述电子能带的讨论中已看到,N个原胞体系的问题可化为一个原胞对应N个不同$\vec{k}$值的问题。$\vec{k}$是波矢,是空间群S的不变子群平移群$T_{\vec{l}}$的不可约表示的标志。这里也是这样处理,即将原子的任意位移坐标$A_\alpha(\vec{s},\vec{l})$按$\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}]$展开(即傅氏展开):

$$A_\alpha(\vec{s},\vec{l})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{k}}\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}]a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s}) \tag{9.121}$$

其中

$$a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{l}}\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]\,A_\alpha(\vec{s},\vec{l}) \tag{9.122}$$

$$=\exp[i\vec{k}\cdot\vec{s}]\left[\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{l}}\exp[-i\vec{k}\cdot(\vec{s}+\vec{l})]\,A_\alpha(\vec{s},\vec{l})\right] \tag{9.123}$$

将式(9.121)代入式(9.118),根据$\vec{k}$不同的项的线性独立性,得到$a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s})$满足的方程为:

$$\ddot{a}_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s},t)+\sum_{\alpha'\vec{s}'}D_{\alpha\alpha'}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{s}')a_{\alpha'}^{\vec{k}}(\vec{s}',t)=0 \tag{9.124}$$

其中

$$D_{\alpha\alpha'}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{s}')=\sum_{\vec{l}'}D_{\alpha\alpha'}(\vec{s},\vec{l};\vec{s}',\vec{l}')\exp[-i\vec{k}\cdot(\vec{l}-\vec{l}')] \tag{9.125}$$

这里,矩阵$[D^{\vec{k}}]$已变成$3n\times 3n$维的。它实际是和$\vec{l}$无关的,因为对于任意$\vec{l},\vec{l}'$在求和之中都将取遍全部原胞,而这些原胞的全体作为中心在$\vec{l}$的原胞的环境,在周期边界条件下是不依赖于$\vec{l}$的。于是,对于给定的$\vec{k}$,我们得到一个在维度上也类似于分子振动的(2.102)式的问题。

三、原胞的正则振动

1. 类似于式(2.128)作为式(2.102)的特解,我们现在寻找式(9.124)的如下形式的特解:

$$a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s},t)=a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s})\cdot\exp(-i\omega t) \tag{9.126}$$

其中$a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s})$类似于式(2.128)中的$Q_\mu e^{-i\delta_\mu}$,是复数。

将式(9.126)代入式(9.124),就得到:

$$\sum_{\alpha'\vec{s}'}D_{\alpha\alpha'}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{s}')a_{\alpha'}^{\vec{k}}(\vec{s}')=\omega^2\cdot a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s}) \tag{9.127}$$

这是个算符 $2\hat{V}^{\vec{k}}$ 的本征方程问题，或矩阵 $[D^{\vec{k}}]$ 对角化的问题，这里算符 $2\hat{V}^{\vec{k}}$ 在 $3n$ 个 $\vec{e}_\alpha^{\vec{s}}$ 为基的表象中的矩阵为 $[D^{\vec{k}}]$，矩阵元为 $D_{\alpha\alpha'}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{s}\,')$。类似于式(2.132)，在保持 $\vec{k}$ 等价不变的空间群一波矢群 $S(\vec{k})$ 的元素的诱导下，$\hat{V}^k$ 是不变的。

2. 类似于分子振动问题，式(9.127)有 $3n$ 个解 $a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})$ 和对应的频率 $\omega_{\vec{k}\mu}$ $(\mu=1,2,\cdots 3n)$：

$$\sum_{\alpha'\vec{s}\,'} D_{\alpha\alpha'}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{s}\,')a_{\alpha'}^{\vec{k}\mu}(\vec{s}\,')=\omega_{\vec{k}\mu}^2 a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s}) \tag{9.127$'$}$$

这是 $3n$ 个未知数($\alpha=x,y,z$；$\vec{s}$ 取原胞内 n 个值)的联立方程组，类似于式(2.108)。

对于仅频率为 $\omega_{\vec{k}\mu}$ 的振模被激发的情形，中心在 $\vec{l}_0$ 的原胞分子的位移状态可用一个 $3n$ 维抽象空间的总位移矢量(格波模)

$$\vec{q}^{\vec{k}\mu}(\vec{l}_0)=\sum_{\alpha\vec{s}} A_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s},\vec{l}_0)\,\vec{e}_\alpha^{\vec{s}}=\frac{1}{\sqrt{N}}\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}_0]\sum_{\alpha\vec{s}} a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})\vec{e}_\alpha^{\vec{s}}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N}}\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}_0]\,\vec{u}_{\vec{k}\mu} \tag{9.128}$$

描述，其中 $A_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s},\vec{l}_0)$ 的表式是由式(9.121)仅取动量为 $\vec{k}$ 的一项而得到的，而晶格原胞正则振模(又称极化矢或偏振矢)

$$\vec{u}_{\vec{k}\mu}=\sum_{\alpha\vec{s}} a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})\vec{e}_\alpha^{\vec{s}} \tag{9.129}$$

对所有原胞是相同的，或 $\frac{1}{\sqrt{N}}\vec{u}_{\vec{k}\mu}$ 描述 $\vec{l}_0=0$ 的原胞在频率为 $\omega_{\vec{k}\mu}$ 的格波(详见后述)中的基本位移态。

显然，$\vec{q}^{\vec{k}\mu}(\vec{l}_0)$ 是一种布洛赫函数，是波矢群 $S(\vec{k})$ 不可约表示的基。因而，借助于群表示论，这里的 $\omega_{\vec{k}\mu}$ 可写为 $\omega_{\vec{k}\lambda\eta}$。其中 $\lambda=1,2,\cdots f$ 表示群 $S(\vec{k})$ 不可约表示的类型，$\eta=1,2,\cdots a_\lambda$ 用以区

别同种不可约表示类型的不同表示。每个 $\omega_{\vec{k}\lambda\eta}$ 对应于 n_λ 个简并的函数 $a_\alpha^{\vec{k}\lambda\eta m}(\vec{s})$, $m=1,2,\cdots n_\lambda$, n_λ 是不可约表示 $D^{\vec{k}\lambda}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$ 的维度。于是,式(9.129)可改写成

$$\vec{u}_{\vec{k}\lambda\eta m}=\sum_{\alpha,\vec{s}}\vec{e}_\alpha^{\vec{s}}\ a_\alpha^{\vec{k}\lambda\eta m}(\vec{s})\quad(m=1,2,\cdots n_\lambda)\tag{9.129'}$$

类似于分子振动问题,$\vec{u}_{\vec{k}\lambda\eta m}$ 可用群论的投影算符方法从一个原胞($\vec{l}_0=0$)的 $3n$ 个位移基矢作出,我们将在下节讨论具体做法。

3. 式(9.129)中的 $a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})$ 又可看成是将 $3n$ 个基矢 $\vec{e}_\alpha^s$ 变换为 $3n$ 个正则基矢 $\vec{u}_{\vec{k}\mu}$ 的变换系数。根据两套基矢的正交归一性,可知 $a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})$ 满足类似于式(2.112)和(2.113)的如下么正条件:

$$\sum_{\alpha,\vec{s}}a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})^*a_\alpha^{\vec{k}\mu'}(\vec{s})=\delta_{\mu\mu'}\tag{9.130}$$

$$\sum_{\mu}a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})^*\ a_{\alpha'}^{\vec{k}\mu}(\vec{s}')=\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\vec{s}\vec{s}'}\tag{9.131}$$

类似于式(2.123),这种条件使 $\vec{l}=0$ 的原胞的下列位移态矢 $\vec{q}^{\vec{k}}$ 在两种基中写为:

$$\vec{q}^{\vec{k}}(0)=\sum_{\alpha,\vec{s}}a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s})\vec{e}_\alpha^{s}=\sum_{\mu}Q_\mu^{\vec{k}}\vec{u}_{\vec{k}\mu}\tag{9.132}$$

其中 $a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s})$ 由式(9.122)所定义。$Q_\mu^{\vec{k}}$ 为对应振模 $\vec{u}_{\vec{k}\mu}$ 的正则坐标,代表这种振模被激发的程度,它和 $a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s})$ 的关系是:

$$Q_\mu^{\vec{k}}=\sum_{\alpha\vec{s}}a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s})a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})^*\tag{9.133}$$

这和式(2.120)相类似。加入时间因子后,注意到式(9.126)有:

$$Q_\mu^{\vec{k}}(\vec{t})=\sum_{\alpha\vec{s}}a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s},t)a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})^*=Q_\mu^{\vec{k}}\exp\left[-i\omega_{\vec{k}\mu}t\right]\tag{9.134}$$

它和式(2.128)一样。

利用式(9.131),式(9.133)的逆为:

$$a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s})=\sum_\mu a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})Q_\mu^{\vec{k}} \tag{9.135}$$

它和式(2.121)相对应。

四、格波:在一般振动态中,位于$(\vec{s}+\vec{l})$的原子在α方向上的振动坐标

$$X_\alpha(\vec{s},\vec{l},t)=A_\alpha(\vec{s},\vec{l},t)\sqrt{m_s}=\frac{1}{\sqrt{Nm_s}}\sum_{\vec{k}}\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}]\,a_\alpha^{\vec{k}}(\vec{s},t)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{Nm_s}}\sum_{\vec{k}\mu}Q_\mu^{\vec{k}}a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{l}-\omega_{\vec{k}\mu}t)] \tag{9.136}$$

如果初始条件仅使一种$Q_\mu^{\vec{k}}$不为零,则仅一种频率为$\omega_{\vec{k}\mu}$,波矢为$\vec{k}$的波

$$X_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s},\vec{l},t)=\frac{1}{\sqrt{Nm_s}}Q_\mu^{\vec{k}}a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{l}-\omega_{\vec{k}\mu}t)]$$

在传播,称为格波,它显然是一种布洛赫函数。在一个格波中,相隔$\Delta\vec{l}$的两原胞中对应原子的振动方式相同,但相位始终相差$(\vec{k}\cdot\Delta\vec{l})$,各原胞中位于$\vec{s}$位置的原子在$\alpha$方向的振幅正比于$a_\alpha^{k\mu}(\vec{s})$,因而它决定这种格波中各种原子的振动方式,即通过式(9.129)决定这格波的振模$\vec{u}_{\vec{k}\mu}$。由于通常原子上的α轴沿着或垂直于某些特殊的$\vec{k}$方向,故很容易由$a_\alpha^{\vec{k}\mu}(\vec{s})$讨论原子在这些振模$\vec{u}_{\vec{k}\mu}$中的纵振动和横振动情况。一般情况下,晶格的振动是各种格波的迭加。

第十节　格波模——晶格振动按波矢群表示的约化

本节讨论一个给定的晶体有哪些格波模。也就是说,对于第

一布里渊区给定的 $\vec{k}$ 点，晶格原胞具有那些正则振模 $\vec{u}_{\vec{k}\mu}$，并简要谈及求 $\vec{u}_{\vec{k}\mu}$ 的公式和方法。最后举一个二维晶格（空间群 C_{4v}^{2}）的例子。

一、基矢 $\vec{q}_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{l}_0)$ 及其变换性

因为是要求给定 $\vec{k}$ 值的格波模，所以，作为出发点，首先应结构对应这个 $\vec{k}$ 值的、具有布洛赫矢量性质的位移基矢的集合，并且这个集合只需包括中心位置在 $\vec{l}_0$ 的一个晶格原胞内所有 n 个原子的位移基矢。例如：作为式(9.117)特例的

$$\vec{q}_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{l}_0)=A_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{l}_0)\vec{e}_{\alpha}^{\vec{s}}=\exp[i\vec{k}\cdot(\vec{l}_0+\vec{s})]\vec{e}_{\alpha}^{\vec{s}} \tag{9.137}$$

$(\alpha=x,y,z;\vec{s}$ 取原胞内 n 个值)

就是符合这些要求的基矢集合，因为指数因子在 $\hat{T}(\vec{l})$ 作用下给出表示因子 $\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]$，而 $\vec{e}_{\alpha}^{\vec{s}}$ 在 $\hat{T}(\vec{l})$ 作用下不变（变到等价原子的 $\vec{e}_{\alpha}^{\vec{s}}$）。假若用式(9.137)中的指数函数 $\exp[i\vec{k}\cdot(\vec{l}+\vec{s})]=A_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{l})$，代替式(9.122)的 $A_{\alpha}(\vec{s},\vec{l})$，可看出：

$$a_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s})\sim\exp[i\vec{k}\cdot\vec{s}] \tag{9.138}$$

它是一种特别简单的 $a_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s})$，因为我们将一般的 $A_{\alpha}(\vec{s},\vec{l})$ 取为给定 $\vec{k}$ 的 $A_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{l})=\exp[i\vec{k}\cdot(\vec{l}+\vec{s})]$。

在波矢群 $S(\vec{k})$ 的商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$ 的代表元素 $\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$（其中 $\vec{\beta}_n$ 为分数平移）作用下，作为原子位置函数的位移基矢集合变化如下：

$$A_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{l}_0)=\exp[i\vec{k}\cdot(\vec{l}_0+\vec{s})]\rightarrow\exp\{i\vec{k}\cdot[\hat{p}_n^{-1}(\vec{l}_0+\vec{s})-\hat{p}_n^{-1}\vec{\beta}_n]\}$$

$$=\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}_0]\cdot\exp[i\vec{k}\cdot\hat{p}_n^{-1}(\vec{s}-\vec{\beta}_n)]$$

$$=\exp[i\vec{k}\cdot(\vec{l}_0+\vec{s}\,')]\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}\,'] \tag{9.139}$$

这里引入了 $\vec{s}\,'$ 和 $\vec{l}\,'$ 使 $\hat{p}_n^{-1}(\vec{s}-\vec{\beta}_n)=\vec{s}\,'+\vec{l}\,'$ (9.140)

其中$\vec{s}'$可能等于$\vec{s}$，也可能是原胞中某个同种原子的位矢；$\vec{l}$可以是零，也可以是相邻原胞和所讨论原胞的中心位置之差。

$$\vec{e}_{\alpha}^{\,\vec{s}} \rightarrow \hat{g}(\vec{\beta}_n, \hat{p}_n)^{-1}\vec{e}_{\alpha}^{\,\vec{s}} = \sum_{\delta}\vec{e}_{\delta}^{\,\vec{s}'}R_{\delta\alpha}(\hat{p}_n^{-1}) \tag{9.141}$$

矩阵$R(\hat{p}_n^{-1})$是转动算符$\hat{p}_n^{-1}$的自表示（三维）矩阵，因为$\vec{e}_{\alpha}^{\,s}$是矢量，在转动$\hat{p}_n^{-1}$中会改变方向。

综合(9.139)和(9.141)得：

$$\vec{q}_{\alpha}^{\,\vec{k}}(\vec{s}, \vec{l}_0) \xrightarrow[\hat{g}(\vec{\beta}_n, \hat{p}_n)]{} \hat{D}(\vec{\beta}_n, \hat{p}_n)\vec{q}_{\alpha}^{\,\vec{k}}(\vec{s}, \vec{l}_0) = \exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}\,]\sum_{\delta}\vec{q}_{\delta}^{\,\vec{k}}(\vec{s}\,', \vec{l}_0)R_{\delta\alpha}(\hat{p}_n^{-1}) \tag{9.142}$$

易见在$\vec{k}$小群$S(\vec{k})$一般元素$\hat{g}(\vec{\alpha}_n, \hat{p}_n) = \hat{g}(\vec{l} + \vec{\beta}_n, \hat{p}_n) = \hat{T}(\vec{l}\,)\hat{g}(\vec{\beta}_n, \hat{p}_n)$的作用下，$\vec{q}_{\alpha}^{\,\vec{k}}(\vec{s}, \vec{l}_0)$的变换比上式多一个因子$\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}\,]$。

如果$S(\vec{k})$是非点式群且$\vec{k}$在布里渊区表面，则用式(9.94)中商群$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$的代表元素$\hat{T}(\vec{l}_i)\hat{g}(\vec{\beta}_n, \hat{p}_n)$去作用的结果只比式(9.142)多出一个平移表示因子$\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}_i]$。

二、格波模及其基矢的求法

1. 以上述$3n$个$\vec{q}_{\alpha}^{\,\vec{k}}(\vec{s}, \vec{l}_0)$为基矢，用群$S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$或$S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$的代表元素去作用，按式(9.142)可以作出这些代表元素的表示矩阵$\Gamma(\vec{\beta}_n, \hat{p}_n)$或$\Gamma(\vec{l}_i + \vec{\beta}_n, \hat{p}_n)$。

为寻求格波模，常只需知道表示特征标$\chi_{\Gamma}(\vec{\beta}_n, \hat{p}_n)$。这很易作出：仅当式(9.142)给出的基矢仍含$\vec{q}_{\alpha}^{\,\vec{k}}(\vec{s}, \vec{l}_0)$[即$\vec{s}\,' = \vec{s}$且$R_{\alpha\alpha}(\hat{p}_n) \neq 0$]时，才对$\chi_{\Gamma}(\vec{\beta}_n, \hat{p}_n)$有贡献，且$\chi_{\Gamma}(\vec{\beta}_n, \hat{p}_n)$很易算出。据此，$\chi_{\Gamma}(\vec{\alpha}_n, \hat{p}_n)$或$\chi_{\Gamma}(\vec{l}_i + \vec{\beta}_n, \hat{p}_n)$等也很易算出。

得到波矢群所有元素在表示Γ中的χ_{Γ}后，结合波矢群$S(\vec{k})$的允许不可约表示（已如第三节和第五节所述）的特征标$\chi_{\vec{k}\lambda}$，就可据式(2.58)算出该不可约表示被包含的次数a_{λ}，从而知道对应这个$\vec{k}$值有哪些格波模$D^{\vec{k}\mu} = D^{\vec{k}\lambda\eta}(\lambda = 1, 2, \cdots f; \eta = 1, 2, \cdots a_{\lambda})$。

我们将在三中举例说明。

2. 振模基矢 $\vec{u}_{\vec{k}\mu}$ 可用投影算符法由 $\vec{q}_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{0})$ 作出：由式(9.128)知，求格波模的关键是求相应的振模 $\vec{u}_{\vec{k}\mu}$。

已知 $\chi_{\vec{k}\lambda}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$ 为波矢群 $S(\vec{k})$ 的允许不可约表示 $D^{\vec{k}\lambda}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$ 的特征标，令式(9.137)中的 $\vec{l}_0=0$，则可按标准的投影算符方法从 $3n$ 个 $\vec{q}_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{0})$ 得到相应格波的振模基矢 $\vec{u}_{\vec{k}\mu}=\vec{u}_{\vec{k}\lambda\eta m}$。例如，从第 $(\alpha,\vec{s})$ 个 $\vec{q}_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{0})$，可以将式(9.142)代入下式得到一个作为表示 $D^{\vec{k}\lambda}$ 基矢线性组合的 $\vec{u}_{\vec{k}\lambda}(\alpha,\vec{s})$:

$$\vec{u}_{\vec{k}\lambda}(\alpha,\vec{s})=\frac{1}{N\gamma}\sum_{(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)}\chi_{\vec{k}\lambda}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)^*D(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)\vec{q}_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{0}) \tag{9.143}$$

($\alpha=x,y,z$；$\vec{s}$ 取原胞内 n 个值)

其中，γ 为 $\vec{k}$ 点群 $P(\vec{k})$ 的阶，$N\gamma$ 为 $\vec{k}$ 小群 $S(\vec{k})$ 的阶，求和对群 $S(\vec{k})$ 的全体元素进行。但是，属于陪集 $T_{\vec{l}}\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$ 的每个元素 $\hat{g}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$ 对上式的贡献都和 $\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$ 的贡献一样：

$$X_{\vec{k}\lambda}(\vec{l}+\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)^*=\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}]\ X_{\vec{k}\lambda}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)^*$$

$$\hat{D}(\vec{l}+\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)\vec{q}_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{0})=\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]\,\hat{D}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)\vec{q}_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{0})$$

而陪集中元素的个数为 N，所以对同一陪集内元素的求和得到 N 倍，它和式(9.143)分母上的 N 消去了。从而：

$$\vec{u}_{\vec{k}\lambda}(\alpha,\vec{s})=\frac{1}{\gamma}\sum_{(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)}\chi_{\vec{k}\lambda}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)^*\hat{D}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)\vec{q}_{\alpha}^{\vec{k}}(\vec{s},\vec{0}) \tag{9.144}$$

($\alpha=x,y,z$；$\vec{s}$ 取原胞内 n 个值)

只需对陪集代表元素 $g(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$ 的作用[用式(9.142)]求和即可。

利用特征标 $\chi_{\vec{k}\lambda}$ 求出的 $\vec{u}_{\vec{k}\lambda}(\alpha,\vec{s})$ 是 $\vec{u}_{\vec{k}\lambda\eta m}$ (不同 η,m)的线性组合。求出足够数目的这种组合后，可用正交归一条件得到各 $\vec{u}_{\vec{k}\lambda\eta m}$；若不用特征标 $\chi_{\vec{k}\lambda}$，而用表示的对角矩阵元直接求出 $\vec{u}_{\vec{k}\lambda\eta m}$ 亦可。

用上述方法求得 a_λ 个 m 相同(例如均为 1)的基矢 $\vec{u}_{\vec{k}\lambda\eta 1}$ $(\eta=1,2,\cdots a_\lambda)$ 之后,只需在以它们为基的 $a_\lambda\times a_\lambda$ 维的表象中对角化方程(9.127)中的矩阵$[D^{\vec{k}}]$,就可得到 a_λ 个 $\omega_{\vec{k}\lambda\eta'}$。计算中,取决于所要求的精度等,式(9.125)中对$\vec{l}$的求和可只取适当多的项。

三、空间群 $C_{4v}^{\ 2}$ 例

设有一个 2 维晶体(图 9.15),它的点阵单胞是 P 型正方的,即点阵原胞是正方形。晶格原胞包括由 10 个原子组成的一个基元。基元由围绕点 1 的 5 个及围绕点 6 的 5 个原子组成,其中 1 和 6 是一种原子,用"●"表示;另外 8 个是一种原子,用"○"表示。易见晶格的空间群是第五节中讨论过的群$C_{4v}^{\ 2}$。

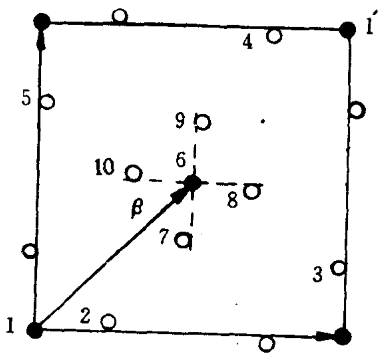


图 9.15 对称群为$C_{4v}^{\ 2}$的二维正方晶格原胞

我们在这 10 个原子的每一个上固定一个 $x-y$ 坐标系,其基矢为 $\vec{e}_x^{\ s}$ 和 $\vec{e}_y^{\ s}$。于是,在由$\vec{l}$标志的所选原胞中,总共有 20 个如式(9.137)所示的 $\vec{q}_\alpha^{\ k}(\vec{s},\vec{l}_0)$作为表示的基矢给出波矢群 $S(\vec{k})$ 的 20 维可约表示 $\Gamma'(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$。

为得到表示 $\Gamma'(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$ 的特征标 $\chi_{\Gamma'}(\vec{\alpha}_n,\hat{p}_n)$,我们注意在群 $C_{4v}^{\ 2}$ 的所有元素中,只有元素 $\hat{g}(\vec{l},\hat{E})$ 和 $\hat{g}(\vec{l},\hat{c}_2)$ 的 $\chi_{\Gamma'}$ 不为零。它们是:

$$
\begin{aligned}
&\chi_{\Gamma'}(\vec{l},\hat{E})=20\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]\\
&\chi_{\Gamma'}(\vec{l},\hat{c}_2)=-2\{1+\exp[i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1+\vec{a}_2)]\}\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]
\end{aligned}
\qquad (9.145)
$$

这是因为,$\hat{c}_2$ 操作保持点 6 不动,但使它的 $\vec{e}_x^{\ s}$ 和 $\vec{e}_y^{\ s}$ 都反号,故贡献(-2);$\hat{c}_2$ 使点 1 变成 1′,故式(9.140)的 $\vec{s}'=\vec{s}$ 但 $\vec{l}'=(\vec{a}_1+\vec{a}_2)$,

故为 $(-2)\exp[i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1+\vec{a}_2)]$；而 $\exp[-i\vec{k}\cdot\vec{l}]$ 是平移表示因子。

下面讨论不同 $\vec{k}$ 点的约化:

1. 点 $\Gamma:\vec{k}=0$

由式(9.145)和表 9.4 得到 χ_{Γ} 及 Γ 的约化为:

群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}\approx$ 群 C_{4v}	$\hat{E}$	$\hat{c}_4$	$\hat{c}_2$	$\hat{c}_4^3$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	$\hat{\sigma}_3$	$\hat{\sigma}_4$
$\chi_{\Gamma'}$	20	0	−4	0	0	0	0	0

约化：$\Gamma'=2\Gamma_1+2\Gamma_2+2\Gamma_3+2\Gamma_4+6\Gamma_5$

2. 点 M：$\vec{k}=(1/2,1/2)$

由表 9.12 及式(9.145)，得:

群 $S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$	$\hat{g}(\vec{l}_k,\hat{E})$	$\hat{g}(\vec{l}_k+\vec{l}_2,\hat{E})$	$\hat{g}(0,\hat{c}_2)$	$\hat{g}(\vec{l}_2,\hat{c}_2)$	$\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_1)$	$\hat{g}(\vec{\beta}+\vec{l}_2,\hat{\sigma}_1)$	…
$\chi_{\Gamma'}$	20	−20	−4	4	0	0	

约化：$\Gamma'=3D_1+3D_2+3D_3+3D_4+4D_5$　（这里 D_i 即 M_i：$i=1-5$）

3. 一般点：$\vec{k}=(k_x,k_y)$

群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}=$ 群 C_1，只有一个恒等表示 $\Gamma_1(\hat{E})$，故

$$\Gamma'=20\Gamma_1$$

4. 点 $\Delta:\vec{k}=(k_x,0)$

群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}=$ 群 C_{1h}	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_1$	约化
$\chi_{\Gamma'}$	20	0	$\Gamma'=10\Delta_1+10\Delta_2$

5. 点 $\Sigma:\vec{k}=(k_x,k_x)$

同 4，只是将 $\hat{\sigma}_1$ 换成 $\hat{\sigma}_2$。

6. 点 Z：$\vec{k}=(1/2,k_y)$

由表 9.13 及式(9.145)得:

群 $S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$	$\hat{g}(\vec{l}_{\vec{k}},\hat{E})$	$\hat{g}(\vec{l},\hat{E})$	$\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_3)$	约化
$\chi_{\Gamma'}$	20	$20(-1)\exp[-i2\pi k_y l_y]$	0	$\Gamma'=10Z_1+10Z_2$

7. 点 X : $\vec{k}=(1/2,0)$

由表 9.14 及式(9.145)得:

群 $S(\vec{k})/T_{\vec{k}}$	$\hat{g}(\vec{t}_{\vec{k}},\hat{E})$	$\hat{g}(\vec{t}_{\vec{k}}+\vec{l}_2,\hat{E})$	$\hat{g}(0,\hat{c}_2)$	$\hat{g}(\vec{l}_2,\hat{c}_2)$	$\hat{g}(\vec{\beta},\hat{\sigma}_1)$	$\hat{g}(\vec{\beta}+\vec{l}_2,\hat{\sigma}_1)$	$\cdots$	约 化
$\chi_{\Gamma'}$	20	-20	0	0	0	0		$\Gamma\doteq 10X$

这个晶体振动格波当 $\vec{k}$ 沿 $\Gamma\Delta X Z M\Sigma\Gamma$ 变化时的相容关系图、亦即其色散曲线(见下节)的对称性分类如图 9.16 所示。

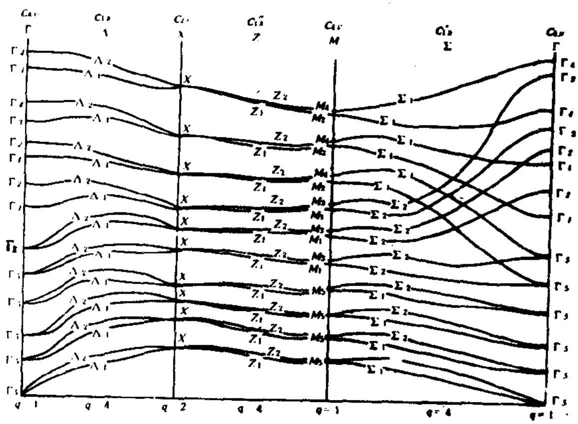


图 9.16 C_{4v}^2 对称的二维晶体色散曲线的可能分类[1)]

第十一节 晶体光谱:态密度和选择律

实验上测得的电子跃迁光谱或声子跃迁光谱的谱强或谱形(以能量 ε 为自变量)主要正比于态密度 $\rho(\varepsilon)$ 和跃迁矩阵元平方 $|V_{FI}|^2$,后者和一般矩阵元一样遵从若干选择定则。本节主要以声子谱为例简要讨论晶体谱中的态密度和选择律问题。

1)本图引自[28],疑有误__图上的 M_1、M_2、M_3、M_4 似应依次改为 M_2、M_3、M_4、M_1。

一、声子谱的态密度和色散曲线

1. 由于晶体含有大量的原子(离子)和电子,因而有大量独立的振动态和电子态。这些态都是空间群不可约表示的基矢,并首先是以准连续分布的波矢 $\vec{k}$ 标志的。所以,在谱强计算中所涉及的末态求和变成涉及态密度的积分。这在自由度不大的系统,例如分子中,并不出现。

N 个 $\vec{k}$ 在倒易空间(第一布里渊区)的分布是均匀的。由式(9.20),其密度为: $N/V_B = NV_0/(2\pi)^3 = V/(2\pi)^3$,其中,$V$ 是晶体的体积,又,每个 $\vec{k}$ 对应 $3n$ 个独立态,所以在倒易空间的态密度

$$\rho(\vec{k}) = 3nV/(2\pi)^3 \tag{9.146}$$

是常数,和 $\vec{k}$ 无关。可是,实验上测得的谱多以能量 ε 为自变量,因而需要引入以 $\varepsilon=\hbar\omega$ 为自变量的态密度 $\rho(\varepsilon)$ 或 $\rho(\omega)$。

显然,$\rho(\omega)$ 要满足:

$$\int_0^\infty \rho(\omega)d\omega = 3nN \tag{9.147}$$

2. 考虑到 $\omega=\omega_{\vec{k}\mu}$ 且对于给定的 $\vec{k}$ 值总有 $3n$ 个振动态或正则模 $\vec{u}_{\vec{k}\mu}$ $(\mu=1,2,\cdots 3n)$,所以,如果以第一布里渊区某一特定方向的 $\vec{k}$ 作为横坐标,以 $\omega_{\vec{k}\mu}$ 为纵坐标作图,则会有 $3n$ 支(有些可能简并)$\omega_{\vec{k}\mu}=\omega_\mu(\vec{k})$ 曲线,称为色散曲线,类如图9.16所示(它属图 9.15 的二维晶体,有 $2n=20$ 支)。

我们可引入各支的态密度

$$\rho(\omega) = \sum_{\mu=1}^{3n} \rho_\mu(\omega) \tag{9.148}$$

$\rho_\mu(\omega)$ 满足

$$\int_0^\infty \rho_\mu(\omega)d\omega = N \tag{9.149}$$

同时 $$\rho_{\mu}(\vec{k}) = V/(2\pi)^3 \tag{9.150}$$

3. 选定一支色散曲线 $\omega_{\mu}(\vec{k})$来讨论，若 ΔZ_{μ} 是 $\Delta\omega_{\mu}$ 范围内的态数，则

$$\rho_{\mu}(\omega) = \lim_{\Delta\omega_{\mu} \to 0} \frac{\Delta Z_{\mu}}{\Delta\omega_{\mu}} \tag{9.151}$$

在 $\vec{k}$ 空间中画出 $\omega_{\mu}(\vec{k}) =$ 常数的等能面，如图 9.17 所示。那么，

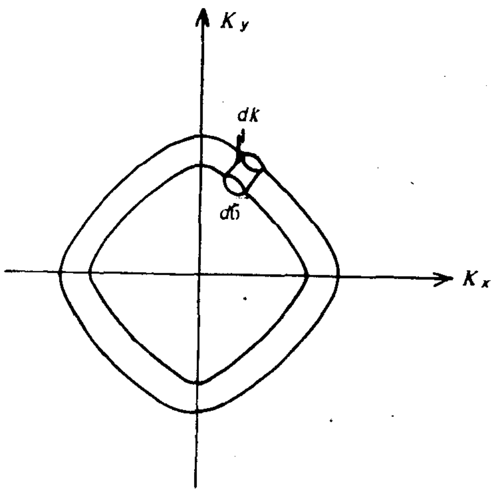


图 9.17 能态密度计算

在等能面 ω_{μ} 和 $\omega_{\mu}+\Delta\omega_{\mu}$ 之间的壳体中的状态数即为 ΔZ_{μ}，它正比于壳体体积：

$$\Delta Z_{\mu} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{\text{壳体}} d^3\vec{k} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{\text{等频面}\,\sigma_{\mu}} d\vec{\sigma}_{\mu}\cdot d\vec{k}_{\perp}$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{\text{面}\,\sigma_{\mu}} d\sigma_{\mu} dk_{\perp}$$

其中 $d\vec{\sigma}_\mu$ 为等能面的元面积，$dk_\perp$ 是两等能面之间的垂直距离，即沿 $\vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega_\mu$ 方向上的距离。显然有：

$$\Delta\omega_\mu = |\vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega_\mu| dk_\perp$$

所以 $$\Delta Z_\mu = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{面\,\sigma_\mu} d\sigma_\mu \frac{\Delta\omega_\mu}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega_\mu|} = \left[\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{面\,\sigma_\mu} \frac{d\sigma_\mu}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega_\mu|}\right]\Delta\omega_\mu$$

代入式(9.151)得： $$\rho_\mu(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{面\,\sigma_\mu} \frac{d\sigma_\mu}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega_\mu(\vec{k})|} \tag{9.152}$$

其中 $\vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega_\mu(\vec{k})$ 是格波模 $\vec{u}_{\vec{k}\mu}$ 的群速度，即传播能量的速度。例如在德湃近似中(认为群速度为常数，从而引入德湃频率 ω_D)：

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{\lambda}v = kv$$

故 $$\vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega = \vec{v}$$

式中，$\vec{v}$ 是弹性波的传播速度，即在此晶体中的声速。

通常，在式(9.147)两端除以 $3nN$ 使归一化到 1：

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = 1$$

其中 $$g(\omega) = \rho(\omega)/3nN$$

从而 $$\int_0^{\omega_D} g_\mu(\omega)d\omega = 1/3n$$

$$g_\mu(\omega) = \frac{V_0}{(2\pi)^3 3n}\int_{面\,\sigma_\mu} \frac{d\sigma_\mu}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}\mu}|}$$

4. 计算态密度 $\rho_\mu(\omega)$ 要知道 $\omega_\mu(\vec{k})$ 色散曲线，这是不容易

的。前节论及的投影算符方法求$\vec{u}_{\vec{k}\mu}$，可使$\omega_\mu(\vec{k})$的计算在维度较小的矩阵中进行，计算还必须要有力常数的信息。实验上确定色散曲线的方法有热中子非弹性散射等。

由式(9.152)可见，在$\vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}\mu}\cong 0$处，$g_\mu(\omega)$出现极大。这发生在$\vec{k}=0$及第一布里渊区的边界上，易从图9.16中明显看到。在这些点的对称性很高，因而简并度高，即在很小的$\Delta\omega$范围内，能态非常密集。如前所述，谱强正比于态密度，所以在实验光谱中，$g(\omega)$出现极大的ω值处，通常谱强也表现出极大，甚至于，在相当的程度上，实验光谱模拟出态密度谱。因此，常有人用计算的态密度谱和实验谱直接比较，即粗糙的假定跃迁矩阵元的值不依赖能量，称为强度理论中的态密度近似。

实际上，跃迁矩阵元当然是依赖能量的，并且还包含有选择律，即有的跃迁元为零。下面我们从群论角度讨论选择律问题。

二、布里渊区同一点的选择定则

1. 原则

讨论如下形式的矩阵元

$$<\varphi_{\vec{k}\lambda m}|F|\psi_{\vec{k}'\lambda' m'}> \tag{9.153}$$

其中F是具有晶格周期性的函数，$\varphi_{\vec{k}\lambda m}$ $(m=1,2,\cdots n_\lambda)$和$\psi_{\vec{k}'\lambda' m'}$ $(m'=1,2,\cdots n_{\lambda'})$分别是$\vec{k}$小群和$\vec{k}'$小群的允许不可约表示$D^{\vec{k}\lambda}$和$D^{\vec{k}'\lambda'}$的基。其选择律有二：

(1)仅当

$$\vec{k}'=\vec{k} \tag{9.154}$$

时矩阵元(9.153)才不为零。式(9.154)表示$\vec{k}$等于或等价于(相差一倒格矢 $\vec{k}$，原因是：对$\hat{T}(\vec{l})$保持不变的F是波矢为零(就第一布里渊区言)的波矢群$S(\vec{0})=S$的不可约表示$D^{0\lambda}(\vec{\tau}_i,\hat{R}_i)=\Gamma_\lambda(\hat{R}_i)$的基或者属于其可约表示$D(\vec{\tau}_i,\hat{R}_i)=D^f(\hat{R}_i)$的基，而式(9.154)给出的是平移子群选择律。注意$D^{0\lambda}(\vec{\tau}_i,\hat{R}_i)=\Gamma_\lambda(\hat{R}_i)$

中 Γ_λ 是空间群 S 的点群 G_0 的不可约表示，此式说明 F 在群 S 元素 $\hat{g}(\vec{\tau}_i,\hat{R}_i)$ 诱导下的变换矩阵 $D^f(R_i)$ 可按 $\Gamma_\lambda(\hat{R}_i)$ 进行约化。

(2)条件(9.154)满足后，$\vec{k}$ 小群 $S(\vec{k})$ 的其它元素导致进一步的选择定则：仅当

$$a(\vec{k},\lambda';\gamma;\vec{k},\lambda)=\frac{1}{\gamma}\sum_{\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)}\chi_{\vec{k}\lambda'}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)^*\chi_\gamma(\hat{p}_n)\chi_{\vec{k}\lambda}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n) \qquad (9.155)$$

不为零时，矩阵元(9.153)才不为零。式(9.155)中的求和是对商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$ 的 γ 个代表元素 $\hat{g}(\vec{\beta}_n,\hat{p}_n)$ 进行的，且设 F 作为商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$ 表示基矢给出了和 $\vec{k}$ 点群 $P(\vec{k})$[点群 G_0 的子群，和群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$ 同构]的可约或不可约表示矩阵 $D^\gamma(\hat{p}_n)$ 相同的表示矩阵，式中 $\chi_\gamma(\hat{p}_n)$ 为该表示的特征标。这个选择律可以由式(4.40)和(2.58)证明。

在电子能带计算中的晶体势 $V(\vec{x})$ 是空间群变换不变的，因而它作为商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$ 的恒等表示基矢将给出点群 $P(\vec{k})$ 的恒等表示。故 $V(\vec{x})$ 仅在群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$[因而群 $S(\vec{k})$] 的同一种不可约表示基矢之间才有不为零的矩阵元；在计算格波频率 $\omega_{\vec{k}\mu}$ 的式(9.127)中，式(9.125)的 $3n$ 维矩阵 $[D^{\vec{k}}]$ 也是平移 $\hat{T}(\vec{l})$ 不变且在商群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$ 元素诱导下不变的，情况相同。

下面我们举一个对 $T(\vec{l})$ 保持不变但不属群 $S(\vec{k})/T_{\vec{l}}$ 恒等表示的例子。

2. 例：红外吸收

若以红外波段的光照射晶体，幅射场和晶格振动的相互作用可使一个光子被吸收而引起一个或多个声子的激发，称红外吸收。吸收前后的电子都处于基态。

设幅射场的标势 $\Phi=0$，矢势 $\vec{A}$ 由波矢为 $\vec{k}$，圆频率为 ω 的平面波所描写：

辐射场的 $$\vec{A}=\vec{A}_0\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)] \qquad (9.156)$$

从而电场

$$\vec{E}(\vec{x},t)=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}=(\frac{i\omega\vec{A}_0}{c})\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)] \tag{9.157}$$

上式含有时间 t，使幅射场和晶格相互作用能 $H(t)$ 作为微扰是含时的。

就可见光而言，其动量绝对值

$$|\vec{k}|=\omega/c=2\pi\times10^{13}\text{sec}^{-1}/3\times10^{10}\text{cmsec}^{-1}\approx2\times10^{3}\text{cm}^{-1}$$

故 $\vec{k}$ 在晶体的一个原胞内引起的空间相移 $\vec{k}\cdot\vec{a}\approx2\times(10^{3}\text{cm}^{-1})(10^{-8}\text{cm})=2\times10^{-5}$ 是很小的。因此，在很好的近似下，可以用原胞中心 $\vec{l}$ 处的幅射电场代替原胞内各点的电场。这时，在绝热近似下，幅射电场 $\vec{E}(\vec{x},t)$ 和处于平衡核构形(以 $\vec{R}_0$ 表示)的离子性晶体间的静态电偶矩的作用能为:

$$\hat{H}(t)=-\sum_{\vec{l}\vec{s}}[ez_s(\vec{s}+\vec{l})+\sum_j\vec{\mu}^{(0)}_{\vec{l}\vec{s}j}]\cdot\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}]\frac{i\omega\vec{A}_0}{c}[\exp(-i\omega t)] \tag{9.158}$$

其中对 $\vec{l}$、$\vec{s}$ 的求和遍及存在这种作用的晶体区域，而 z_s 是原胞中位于 $\vec{s}$ 处离子的电荷数，$\vec{\mu}^{(0)}_{\vec{l}\vec{s}j}$ 为平衡位置在 $(\vec{l}+\vec{s})$ 的离子所非紧束缚着的第 j 个电子所贡献的静态矩 $\vec{\mu}_{\vec{l}\vec{s}j}(\vec{R}_0)$。设此电子的坐标以 $\vec{\rho}_{\vec{l}\vec{s}j}$ 表示，它对该离子平衡位置 $(\vec{l}+\vec{s})$ 的电矩是依赖于核构形 $\vec{R}$ 的:

$$\vec{\mu}_{\vec{l}\vec{s}j}(\vec{R})=\int\psi(\vec{\rho},\vec{R})^*(-e\vec{\rho}_{\vec{l}\vec{s}j})\psi(\vec{\rho},\vec{R})d^3\vec{\rho} \tag{9.159}$$

其中 $\psi(\vec{\rho},\vec{R})$ 是电子基态波函数，核构形 $\vec{R}$ 改变时它也改变。

将 $\vec{\mu}_{\vec{l}\vec{s}j}(\vec{R})$ 对平衡核构形 $\vec{R}_0$ 展开:

$$\vec{\mu}_{\vec{l}\vec{s}j}(\vec{R})=\vec{\mu}^{(0)}_{\vec{l}\vec{s}j}-\sum_{\vec{l}'\vec{s}'}eb^{(1)}_{\vec{l}\vec{s}j}(\vec{s}',\vec{l}')\vec{q}(\vec{s}',\vec{l}')+\cdots \tag{9.160}$$

式中 $\vec{q}(\vec{s}',\vec{l}')$ 为平衡位置在 $(\vec{s}'+\vec{l}')$ 的离子的位移矢量，它在 α 方向上的分量如式(9.117)所示。通常，此式中对 $(\vec{l}',\vec{s}')$ 的求和只取

$(\vec{l},\vec{s})$附近几项。在最粗糙的近似下，有：

$$\vec{\mu}_{\vec{l}sj}(\vec{R})=\vec{\mu}^{(0)}_{\vec{l}sj}-eb^{(1)}_{\vec{l}sj}(\vec{s},\vec{l})\vec{q}(\vec{s},\vec{l}) \tag{9.161}$$

式(9.158)的静态矩作用通常为零。它也不是晶格振动和幅射场的作用，对红外吸收没有贡献。引起红外跃迁的矩阵元是：

$$\int\Phi_f^*(\vec{R})\hat{H}(t)\Phi_i^*(\vec{R})d^3\vec{R} \tag{9.162}$$

其中$\Phi(\vec{R})$是振动态函数。而$\hat{H}(t)$为：

$$\hat{H}(t)=\sum_{\vec{l}s}\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}][-e\,z_s\vec{q}(\vec{s},\vec{l})+\sum_j eb^{(1)}_{\vec{l}sj}(\vec{s},\vec{l})\,\vec{q}\,(\vec{s},\vec{l})]$$

$$\cdot\ \frac{i\omega\vec{A}_0}{c}\exp(-i\omega t) \tag{9.163}$$

上式中含时因子$\exp[-i\omega t]$在含时微扰论中最后化入保持能量守恒的δ函数中。所以红外吸收的跃迁矩阵元为

$$<\Phi_f(\vec{R})|F|\Phi_i(\vec{R})>=<\Phi_f(\vec{R})|\vec{M}|\Phi_i(\vec{R})>\cdot\frac{i\omega\vec{A}_0}{c} \tag{9.164}$$

其中 $$\vec{M}=\sum_{\vec{l}\vec{s}}\exp[i\vec{k}\cdot\vec{l}][\sum_j b^{(1)}_{\vec{l}sj}(\vec{s},\vec{l})-z_s]e\vec{q}(\vec{s},\vec{l}) \tag{9.165}$$

可见，若将存在这种作用的晶体区域看成光波场中的有限大小体系，则当晶体在光场中移动$\Delta\vec{l}$后，$\vec{M}$会乘上相因子$\exp[i\vec{k}\cdot\Delta\vec{l}]$，即$\vec{M}$是一个以光子波矢$(-\vec{k})$为波矢的布洛赫函数，同时又是一个具偶极矩性质的量。实际上，可见光的波矢$(-\vec{k})$可视为零。因为晶体第一布里渊区的线度$|\vec{a}^*|\approx 2\pi/a>10^8\mathrm{cm}^{-1}$，是光子$|\vec{k}|$的十万倍。于是，$\vec{M}$的变换性应按原点$\Gamma$的波矢群$S(\vec{0})$来考察，结果可用空间群的点群$G_0$的表示矩阵来描述。由于它具偶极矩性质，在金刚石等立方晶体中，是按O_h群的Γ_{15}(即T_{1u})不可约表示矩阵变换的。

若吸收一个光子后只产生一个声子，则此声子的模只能是$\vec{k}=0$、且和电偶矩（或其分量）有相同变换性的（只有这种模才是红外激活的）。因为正如式(9.154)和(9.155)所指出的，当初态是$\vec{k}=0$的基态时，末态$|\varphi_f(R)>$在群$S(\vec{O})/T_l=S/T_l\approx G_0$中所属的表示要包含在$F|\varphi_i(\vec{R})>$所属的直乘表示中。

例如，一个波矢不为零的某种模被产生了一个声子，则$\vec{k}'$不会等于$\vec{k}$了，不满足式（9.154）所表示的动量守恒，故不可能。

若在式(9.164)作用下吸收一个光子后产生两个声子，则这两个声子的动量和必应为零或倒格矢$\vec{h}$，且其在晶体空间群S中所属的直乘小表示约化后应包括群S的哪些$\vec{k}=0$的以电偶极矩算符为基的（小）表示，即群G_0的以(x, y, z)为基的表示。

三、布里渊区不同点的选择定则

现讨论如下矩阵元的选择定则

$$< \varphi_{\vec{k}\lambda m} \mid F_{\vec{q}\nu n} | \psi_{\vec{k}'\lambda' m'} > \tag{9.166}$$

其中两波函φ和ψ含意如式（9.153），$F_{\vec{q}\nu n}$ $(n=1,2\cdots n_\nu)$为$\vec{q}$小群$S(\vec{q})$不可约表示$D^{\vec{q}\nu}$的基。

1. 仅当$\vec{k}=\vec{k}'+q$ (9.167)

矩阵元（9.166）才不为零。这是因为$F|\psi>$是波矢为$(\vec{k}'+\vec{q})$的布洛赫函数。

2. 条件（9.167）满足后，$\vec{k}'$小群和$\vec{k}$小群的共同元素（因而也是$\vec{q}=\vec{k}-\vec{k}'$小群的元素）$\hat{g}(\vec{\alpha}_c, \hat{p}_c)$将决定进一步的选择定则。设$\hat{g}(\vec{\alpha}_c, \hat{p}_c)$的集合构成一个群$S_c$，则$\psi$，$F$和$\varphi$作为基一般分别给出群$S_c$的可约表示$D^{\vec{k}'\lambda'}(\vec{\alpha}_c, \hat{p}_c)$，$D^{\vec{q}\nu}(\vec{\alpha}_c, \hat{p}_c)$和$D^{\vec{k}\lambda}(\vec{\alpha}_c, \hat{p}_c)$。应用式(2.58)，则在直乘表示$D^{\vec{q}\nu}(\vec{\alpha}_c, \hat{p}_c)\times D^{\vec{k}'\lambda'}(\vec{\alpha}_c, \hat{p}_c)$中，表示$D^{\vec{k}\lambda}(\vec{\alpha}_c, \hat{p}_c)$出现的次数：

$$a(\vec{k},\lambda;\vec{q}\nu;\vec{k}',\lambda')=\frac{1}{\nu_c}\sum_{\hat{g}(\vec{\beta}_c,\hat{p}_c)} \chi_{\vec{k}\nu}(\vec{\beta}_c,\hat{p}_c)^{*}\chi_{\vec{q}\nu}(\vec{\beta}_c,\hat{p}_c)\chi_{\vec{k}'\lambda'}(\vec{\beta}_c,\hat{p}_c) \quad (9.168)$$

式中求和对商群 $S_c/T_{\vec{l}}$ 的 ν_c 个代表元素 $\hat{g}(\vec{\beta}_c,\hat{p}_c)$ 进行。

故第二个选择律为:

仅当 $$a(\vec{k},\lambda;\vec{q}\nu;\vec{k}'\lambda')\neq 0 \quad (9.169)$$

时,矩阵元(9.166)才不为零。显然,当 $\vec{q}=0$ 时式(9.169)化为式(9.155)。

例如,在金刚石型晶体中,由表 9.21 和 9.16 不难证明

$$L_3'\times\Gamma_{15}=L_1+L_2+2L_3$$

因而,例如作为 Γ_{15} 型基的初态 ψ 在 L_3' 型的算符 F 作用下,可能到达 L_1, L_2 或 L_3 型的末态 φ。因为 L_3' 是波矢群 $S(\vec{q})$ [$\vec{q}=(1/2,1/2,1/2)\neq 0$] 的一种允许不可约表示,而(如前所述)可见光的波矢可视为零,因而这个跃迁不可能是由纯电子～光子作用引起的直接跃迁,而只可能是波矢取 L 点的值(1/2,1/2,1/2)的声子参与的(协助的)间接跃迁。

习　题

1. 若某矢量 $\vec{k}$ 的群为K,证明 $\vec{k}$ 的星内任何矢量的群也是 K。

2. 试画出简单立方晶格沿 ΓM、MR、XM 和 XR 的自由电子能带,并用不可约表示为它们标记。验证表 9.10 的相容性关系均满足。

3. 试求立方群 O 在点 Γ 跟线 Δ、Λ 和 Σ 之间双值表示的相容性关系。

4. 在空间群为 $Pm3m(O_h^1)$ 的立方钙钛矿晶体 ABX_3 中,原子在下列位置:

$$\text{A}:\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$$

$$\text{B}:0,0,0$$

$$\text{X}:0,0,\frac{1}{2};0,\frac{1}{2},0;\frac{1}{2},0,0$$

求出 $\vec{k}=0$ 时简正模的可约表示,再把这个表示约化成不可约表示的和。

附录 I

32 种点群的特征标表

在这些表中我们总是把每一种点群的符号写在每个表的左上角. 对称元素在特征标表中总是按类归类的，并采用熊夫利斯符号. 这种符号本身就给出了分类的类型. 不可约表示采用Mulliken符号或化学符号. 一维不可约表示标以字母A或P，二维不可约表示标为E，三维不可约表示标为T（有些作者用F）. 含有反演中心的点群再加上脚标g和u. 在反演操作下，如果不可约表示是对称的(变换为自身的 + 1倍)，则所加脚标是g(偶)，如果是反对称的，则所加脚标是u(非偶). 数字脚标的说明，可参阅 Wilson、Decius和Cross的著作附录10. 许多关于群论方面的书都有特征标表的详细说明，例如Burns著作中的第4-2节.

无 轴 群

$1(C_1)$	E
A	1

$\bar{1}(S_2)$	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$\begin{cases}x^2, y^2, z^2\\ xy, xz, yz\end{cases}$
A_u	1	-1	x, y, z	

$m(C_{1h})$	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	$\begin{cases}x^2, y^2\\ z^2, xy\end{cases}$
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_n群

$2(C_2)$	E	$C_2(z)$		
A	1	1	$z,\ R_z$	$x^2,\ y^2,\ z^2,\ xy$
B	1	-1	$x,\ y,\ R_x,\ R_y$	yz, xz

$3(C_3)$	E	$C_3(z)$	C_3^2	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	$z,\ R_z$	$x^2+y^2,\ z^2$
E	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}x+iy;\ R_x+iR_y\\x-iy;\ R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	$(x^2-y^2,\ xy)$ $(yz,\ xz)$

$4(C_4)$	E	$C_4(z)$	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	$z,\ R_z$	$x^2+y^2,\ z^2$
B	1	-1	1	-1		$x^2-y^2,\ xy$
E	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}x+iy;\ R_x+iR_y\\x-iy;\ R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	$(yz,\ xz)$

$6(C_6)$	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$	
A	1	1	1	1	1	1	$z,\ R_z$	$x^2+y^2,\ z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}x+iy;\ R_x+iR_y\\x-iy;\ R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	$(xz,\ yz)$
E_2	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}\right\}$		$(x^2-y^2,\ xy)$

C_{nv}群

$mm2(C_{2v})$	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2,\ y^2,\ z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	$x,\ R_y$	xz
B_2	1	-1	-1	1	$y,\ R_x$	yz

$3m(C_{3v})$	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

$4mm(C_{4v})$	E	$2C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

$6mm(C_{6v})$	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(xz,\ yz)$
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2, -y^2, xy)$

C_{nh}群

$2/m(C_{2h})$	E	$C_2(z)$	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	$x^2,\ y^2,\ z^2,\ xy$
B_g	1	-1	1	-1	$R_x,\ R_y$	$xz,\ yz$
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	$x,\ y$	

$\bar{6}(C_{3h})$	E	$C_3(z)$	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^* ε	1 1	ε ε^*	ε^* ε	$\left.\begin{matrix}x+iy\\x-iy\end{matrix}\right\}$	(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^* ε	-1 -1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$\left.\begin{matrix}R_x+iR_y\\R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	(xz, yz)

$4/m(C_{4h})$	E	$C_4(z)$	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E_g	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	i $-i$	-1 -1	$-i$ i	1 1	i $-i$	-1 -1	$-i$ i	$\left.\begin{matrix}R_x+iR_y\\R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	i $-i$	-1 -1	$-i$ i	-1 -1	$-i$ i	1 1	i $-i$	$\left.\begin{matrix}x+iy\\x-iy\end{matrix}\right\}$	

D_n群

$222(D_2)$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

$422(D_4)$	E	$2C_4(z)$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{nd}群

$\bar{4}2m(D_{2d})$	E	$2S_4$	$C_2(z)$	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

$\bar{3}m(D_{3d})$	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

D_{nh}群

$mmm(D_{2h})$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

$\bar{6}m2(D_{3h})$	E	$2C_3(z)$	$3C_2'$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	$(x,\ y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

$4/mmm$ (D_{4h})	E	$2C_4(z)$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1		
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

$6/mmm$ (D_{6h})	E	$2C_6$ (z)	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h (xy)	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

S_n群

$4(S_4)$	E	S_4	$C_2(z)$	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	z	x^2-y^2, xy
E	1	i	-1	$-i$	$x+iy$; R_x+iR_y	(xz, yz)
	1	$-i$	-1	i	$x-iy$; R_x-iR_y	

$\bar{3}(S_6)$	E	$C_3(z)$	C_3^2	i	S_6^5	S_6	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	R_x+iR_y	$(x^2-y^2,xy)(xz,yz)$
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε	R_x-iR_y	
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	1	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$x+iy$	
	1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$x-iy$	

立方群

$23(T)$	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	1	ε	ε^*	1		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1		
T	3	0	0	-1	(x,y,z), (R_x,R_y,R_z)	(xy,xz,yz)

$m3(T_h)$	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6^5$	$4S_6$	$3\sigma_h$	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E_g	1	ε	ε^*	1	1	ε	ε^*	1		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1	1	ε^*	ε	1		
T_g	3	0	0	-1	3	0	0	-1	(R_x,R_y,R_z)	(xy,xz,yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_u	1	ε	ε^*	1	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1		
	1	ε^*	ε	1	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1		
T_u	3	0	0	-1	-3	0	0	1	(x,y,z)	

$43m(T_d)$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

$432(O)$	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2(\equiv C_4^2)$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	−1	−1	1		
E	2	−1	0	0	2		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	$(x, y, z)(R_x, R_y, R_z)$	
T_2	3	0	1	−1	−1		(xy, xz, yz)

$m3m$ (O_h)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

以上各表中的不可约表示，我们所使用的都是Mulliken符号。下面举几个例子，将Mulliken符号和Bethe符号以及Bouckaert-Smoluchowski-Wigner符号作一个对照。

O_h			D_{4h}		
Mulliken（化学符号）	Bethe	BSW	Mulliken（化学符号）	Bethe	BSW
A_{1g}	Γ_1^+	Γ_1	A_{1g}	Γ_1^+	M_1
A_{2g}	Γ_2^+	Γ_2	A_{2g}	Γ_2^+	M_2
E_g	Γ_3^+	Γ_{12}	B_{1g}	Γ_3^+	M_3
T_{1g}	Γ_4^+	Γ'_{15}	B_{2g}	Γ_4^+	M_4
T_{2g}	Γ_5^+	Γ'_{25}	E_g	Γ_5^+	M_5
A_{1u}	Γ_1^-	Γ'_1	A_{1u}	Γ_1^-	M'_1
A_{2u}	Γ_2^-	Γ'_2	A_{2u}	Γ_2^-	M'_2
E_u	Γ_3^-	Γ'_{12}	B_{1u}	Γ_3^-	M'_3
T_{1u}	Γ_4^-	Γ_{15}	B_{2u}	Γ_4^-	M'_4
T_{2u}	Γ_5^-	Γ_{25}	E_u	Γ_5^-	M'_5

附录II

230种空间群

（空间群符号下面划线的是点式空间群）

这里，用空间群序号、熊夫利斯符号、标准的简略国际符号和标准的完全国际符号列出了230种空间群。空 间 群序号下面划一直线表示它是点式空间群。（选自国际表*p*。545。）

三 斜 晶 系

空间群序号	熊夫利斯符号	
$\underline{1}$	C_1^1	$P1$
$\underline{2}$	C_i^1	$P\bar{1}$

单斜晶系

空间群序号	熊夫利斯符号	z 轴是唯一轴（第一种定向）		y 轴是唯一轴（第二种定向）	
		简略国际符号	完全国际符号	简略国际符号	完全国际符号
3	C_2^1	$P2$	$P112$	$P2$	$P121$
4	C_2^2	$P2_1$	$P112_1$	$P2_1$	$P12_11$
5	C_2^3	$B2$	$B112$	$C2$	$C121$
6	C_s^1	Pm	$P11m$	Pm	$P1m1$
7	C_s^2	Pb	$P11b$	Pc	$P1c1$
8	C_s^3	Bm	$B11m$	Cm	$C1m1$
9	C_s^4	Bb	$B11b$	Cc	$C1c1$
10	C_{2h}^1	$P2/m$	$P11\frac{2}{m}$	$P2/m$	$P1\frac{2}{m}1$
11	C_{2h}^2	$P2_1/m$	$P11\frac{2_1}{m}$	$P2_1/m$	$P1\frac{2_1}{m}1$
12	C_{2h}^3	$B2/m$	$B11\frac{2}{m}$	$C2/m$	$C1\frac{2}{m}1$
13	C_{2h}^4	$P2/b$	$P11\frac{2}{b}$	$P2/c$	$P1\frac{2}{c}1$
14	C_{2h}^5	$P2_1/b$	$P11\frac{2_1}{b}$	$P2_1/c$	$P1\frac{2_1}{c}1$
15	C_{2h}^6	$B2/b$	$B11\frac{2}{b}$	$C2/c$	$C1\frac{2}{c}1$

正　交　晶　系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
16	$D_2^1=V^1$	$P222$	$P222$	41	C_{2v}^{17}	$Aba2$	$Aba2$
17	$D_2^2=V^2$	$P222_1$	$P222_1$	42	C_{2v}^{18}	$Fmm2$	$Fmm2$
18	$D_2^3=V^3$	$P2_12_12$	$P2_12_12$	43	C_{2v}^{19}	$Fdd2$	$Fdd2$
19	$D_2^4=V^4$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	44	C_{2v}^{20}	$Imm2$	$Imm2$
20	$D_2^5=V^5$	$C222_1$	$C222_1$	45	C_{2v}^{21}	$Iba2$	$Iba2$
21	$D_2^6=V^6$	$C222$	$C222$	46	C_{2v}^{22}	$Ima2$	$Ima2$
22	$D_2^7=V^7$	$F222$	$F222$	47	$D_{2h}^1=V_h^1$	$Pmmm$	$P\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
23	$D_2^8=V^8$	$I222$	$I222$	48	$D_{2h}^2=V_h^2$	$Pnnn$	$P\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{n}$
24	$D_2^9=V^9$	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$	49	$D_{2h}^3=V_h^3$	$Pccm$	$P\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
25	C_{2v}^1	$Pmm2$	$Pmm2$	50	$D_{2h}^4=V_h^4$	$Pban$	$P\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$
26	C_{2v}^2	$Pmc2_1$	$Pmc2_1$	51	$D_{2h}^5=V_h^5$	$Pmma$	$P\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$
27	C_{2v}^3	$Pcc2$	$Pcc2$	52	$D_{2h}^6=V_h^6$	$Pnna$	$P\frac{2}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{a}$
28	C_{2v}^4	$Pma2$	$Pma2$	53	$D_{2h}^7=V_h^7$	$Pmna$	$P\frac{2}{m}\frac{2}{n}\frac{2_1}{a}$
29	C_{2v}^5	$Pca2_1$	$Pca2_1$	54	$D_{2h}^8=V_h^8$	$Pcca$	$P\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$
30	C_{2v}^6	$Pnc2$	$Pnc2$	55	$D_{2h}^9=V_h^9$	$Pbam$	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{a}\frac{2}{m}$
31	C_{2v}^7	$Pmn2_1$	$Pmn2_1$	56	$D_{2h}^{10}=V_h^{10}$	$Pccn$	$P\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{c}\frac{2}{n}$
32	C_{2v}^8	$Pba2$	$Pba2$	57	$D_{2h}^{11}=V_h^{11}$	$Pbcm$	$P\frac{2}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{m}$
33	C_{2v}^9	$Pna2_1$	$Pna2_1$	58	$D_{2h}^{12}=V_h^{12}$	$Pnnm$	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$
34	C_{2v}^{10}	$Pnn2$	$Pnn2$	59	$D_{2h}^{13}=V_h^{13}$	$Pmmn$	$P\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2}{n}$
35	C_{2v}^{11}	$Cmm2$	$Cmm2$	60	$D_{2h}^{14}=V_h^{14}$	$Pbcn$	$P\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$
36	C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$	61	$D_{2h}^{15}=V_h^{15}$	$Pbca$	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$
37	C_{2v}^{13}	$Ccc2$	$Ccc2$				
38	C_{2v}^{14}	$Amm2$	$Amm2$				
39	C_{2v}^{15}	$Abm2$	$Abm2$				
40	C_{2v}^{16}	$Ama2$	$Ama2$				

续表

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
62	$D_{2h}^{16}=V_h^{16}$	*Pnma*	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$	69	$D_{2h}^{23}=V_h^{23}$	*Fmmm*	$F\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
63	$D_{2h}^{17}=V_h^{17}$	*Cmcm*	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{m}$	70	$D_{2h}^{24}=V_h^{24}$	*Fddd*	$F\frac{2}{d}\frac{2}{d}\frac{2}{d}$
64	$D_{2h}^{18}=V_h^{18}$	*Cmca*	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{a}$	71	$D_{2h}^{25}=V_h^{25}$	*Immm*	$I\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
65	$D_{2h}^{19}=V_h^{19}$	*Cmmm*	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	72	$D_{2h}^{26}=V_h^{26}$	*Ibam*	$I\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{m}$
66	$D_{2h}^{20}=V_h^{20}$	*Cccm*	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	73	$D_{2h}^{27}=V_h^{27}$	*Ibca*	$I\frac{2}{b}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$
67	$D_{2h}^{21}=V_h^{21}$	*Cmma*	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	74	$D_{2h}^{28}=V_h^{28}$	*Imma*	$I\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$
68	$D_{2h}^{22}=V_h^{22}$	*Ccca*	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$				

四 方 晶 系

空间群序号	熊夫利斯符号	国际符号		空间群序号	熊夫利斯符号	国际符号	
		a b c（标准的）	(a±b)(b∓a)c			a b c（标准的）	(a±b)(b∓a)c
75	C_4^1	$P4$	$C4$	87	C_{4h}^5	$I4/m$	$F4/m$
76	C_4^2	$P4_1$	$C4_1$	88	C_{4h}^6	$I4_1/a$	$F4_1/a$
77	C_4^3	$P4_2$	$C4_2$	89	D_4^1	$P422$	$C422$
78	C_4^4	$P4_3$	$C4_3$	90	D_4^2	$P42_12$	$C422_1$
79	C_4^5	$I4$	$F4$	91	D_4^3	$P4_122$	$C4_122$
80	C_4^6	$I4_1$	$F4_1$	92	D_4^4	$P4_12_12$	$C4_122_1$
81	S_4^1	$P\bar{4}$	$C\bar{4}$	93	D_4^5	$P4_222$	$C4_222$
82	S_4^2	$I\bar{4}$	$F\bar{4}$	94	D_4^6	$P4_22_12$	$C4_222_1$
83	C_{4h}^1	$P4/m$	$C4/m$	95	D_4^7	$P4_322$	$C4_322$
84	C_{4h}^2	$P4_2/m$	$C4_2/m$	96	D_4^8	$P4_32_12$	$C4_322_1$
85	C_{4h}^3	$P4/n$	$C4/n$	97	D_4^9	$I422$	$F422$
86	C_{4h}^4	$P4_2/n$	$C4_2/n$	98	D_4^{10}	$I4_122$	$F4_122$

续表

空间群序号	熊夫利斯符号	国际符号 a b c (标准的)	国际符号 (a±b)(b∓a)c	空间群序号	熊夫利斯符号	国际符号 a b c (标准的)	国际符号 (a±b)(b∓a)c
99	C_{4v}^{1}	$P4mm$	$C4mm$	111	$D_{2d}^{1}=V_{d}^{1}$	$P\bar{4}2m$	$C\bar{4}m2$
100	C_{4v}^{2}	$P4bm$	$C4mb$	112	$D_{2d}^{2}=V_{d}^{2}$	$P\bar{4}2c$	$C\bar{4}c2$
101	C_{4v}^{3}	$P4_2cm$	$C4_2mc$	113	$D_{2d}^{3}=V_{d}^{3}$	$P\bar{4}2_1m$	$C\bar{4}m2_1$
102	C_{4v}^{4}	$P4_2nm$	$C4_2mn$	114	$D_{2d}^{4}=V_{d}^{4}$	$P\bar{4}2_1c$	$C\bar{4}c2_1$
103	C_{4v}^{5}	$P4cc$	$C4cc$	115	$D_{2d}^{5}=V_{d}^{5}$	$P\bar{4}m2$	$C\bar{4}2m$
104	C_{4v}^{6}	$P4nc$	$C4cn$	116	$D_{2d}^{6}=V_{d}^{6}$	$P\bar{4}c2$	$C\bar{4}2c$
105	C_{4v}^{7}	$P4_2mc$	$C4_2cm$	117	$D_{2d}^{7}=V_{d}^{7}$	$P\bar{4}b2$	$C\bar{4}2b$
106	C_{4v}^{8}	$P4_2bc$	$C4_2cb$	118	$D_{2d}^{8}=V_{d}^{8}$	$P\bar{4}n2$	$C\bar{4}2n$
107	C_{4v}^{9}	$I4mm$	$F4mm$	119	$D_{2d}^{9}=V_{d}^{9}$	$I\bar{4}m2$	$F\bar{4}2m$
108	C_{4v}^{10}	$I4cm$	$F4mc$	120	$D_{2d}^{10}=V_{d}^{10}$	$I\bar{4}c2$	$F\bar{4}2c$
109	C_{4v}^{11}	$I4_1md$	$F4_1dm$	121	$D_{2d}^{11}=V_{d}^{11}$	$I\bar{4}2m$	$F\bar{4}m2$
110	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	$F4_1dc$	122	$D_{2d}^{12}=V_{d}^{12}$	$I\bar{4}2d$	$F\bar{4}d2$

四 方 晶 系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号 a b c(标准的)	简略国际符号 (a±b)(b∓a)c	完全国际符号 a b c	完全国际符号 (a±b)(b∓a)c
123	D_{4h}^{1}	$P4/mmm$	$C4/mmm$	$P\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
124	D_{4h}^{2}	$P4/mcc$	$C4/mcc$	$P\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$
125	D_{4h}^{3}	$P4/nbm$	$C4/nmb$	$P\frac{4}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{m}\frac{2}{b}$
126	D_{4h}^{4}	$P4/nnc$	$C4/ncn$	$P\frac{4}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{c}\frac{2}{n}$
127	D_{4h}^{5}	$P4/mbm$	$C4/mmb$	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2_1}{b}$
128	D_{4h}^{6}	$P4/mnc$	$C4/mcn$	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$
129	D_{4h}^{7}	$P4/nmm$	$C4/nmm$	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{m}\frac{2_1}{m}$

续表

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号		完全国际符号	
		a b c(标准的)	(a±b)(b∓a)c	a b c	(a±b)(b∓a)c
130	D_{4h}^{8}	$P4/ncc$	$C4/ncc$	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{c}\frac{2_1}{c}$
131	D_{4h}^{9}	$P4_2/mmc$	$C4_2/mcm$	$P\frac{4_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
132	D_{4h}^{10}	$P4_2/mcm$	$C4_2/mmc$	$P\frac{4_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
133	D_{4h}^{11}	$P4_2/nbc$	$C4_2/ncb$	$P\frac{4_1}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_1}{n}\frac{2}{c}\frac{2}{b}$
134	D_{4h}^{12}	$P4_2/nnm$	$C4_2/nmn$	$P\frac{4_1}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_1}{n}\frac{2}{m}\frac{2}{n}$
135	D_{4h}^{13}	$P4_2/mbc$	$C4_2/mcb$	$P\frac{4_1}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{b}$
136	D_{4h}^{14}	$P4_2/mnm$	$C4_2/mmn$	$P\frac{4_1}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2_1}{n}$
137	D_{4h}^{15}	$P4_2/nmc$	$C4_2/ncm$	$P\frac{4_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_1}{n}\frac{2}{c}\frac{2_1}{m}$
138	D_{4h}^{16}	$P4_2/ncm$	$C4_2/nmc$	$P\frac{4_1}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_1}{n}\frac{2}{m}\frac{2_1}{c}$
139	D_{4h}^{17}	$I4/mmm$	$F4/mmm$	$I\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$F\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
140	D_{4h}^{18}	$I4/mcm$	$F4/mmc$	$I\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$F\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
141	D_{4h}^{19}	$I4_1/amd$	$F4_1/adm$	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{m}\frac{2}{d}$	$F\frac{4_1}{a}\frac{2}{d}\frac{2}{m}$
142	D_{4h}^{20}	$I4_1/acd$	$F4_1/adc$	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{c}\frac{2}{d}$	$F\frac{4_1}{a}\frac{2}{d}\frac{2}{c}$

三 方 晶 系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
143	C_3^1	$P3$		149	D_3^1	$P312$	
144	C_3^2	$P3_1$		150	D_3^2	$P321$	
145	C_3^3	$P3_2$		151	D_3^3	$P3_112$	
146	C_3^4	$R3$		152	D_3^4	$P3_121$	
147	C_{3i}^1	$P\bar{3}$		153	D_3^5	$P3_212$	
148	C_{3i}^2	$R\bar{3}$		154	D_3^6	$P3_221$	

续表

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
155	D_3^7	$R32$		162	D_{3d}^1	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1\frac{2}{m}$
156	C_{3v}^1	$P3m1$		163	D_{3d}^2	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}1\frac{2}{c}$
157	C_{3v}^2	$P31m$		164	D_{3d}^3	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}\frac{2}{m}1$
158	C_{3v}^3	$P3c1$		165	D_{3d}^4	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}\frac{2}{c}1$
159	C_{3v}^4	$P31c$		166	D_{3d}^5	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}\frac{2}{m}$
160	C_{3v}^5	$R3m$		167	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}\frac{2}{c}$
161	C_{3v}^6	$R3c$					

六 方 晶 系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
168	C_6^1	$P6$		182	D_6^6	$P6_322$	
169	C_6^2	$P6_1$		183	C_{6v}^1	$P6mm$	
170	C_6^3	$P6_5$		184	C_{6v}^2	$P6cc$	
171	C_6^4	$P6_2$		185	C_{6v}^3	$P6_3cm$	
172	C_6^5	$P6_4$		186	C_{6v}^4	$P6_3mc$	
173	C_6^6	$P6_3$		187	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$	
174	C_{3h}^1	$P\bar{6}$		188	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$	
175	C_{6h}^1	$P6/m$		189	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$	
176	C_{6h}^2	$P6_3/m$		190	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$	
177	D_6^1	$P622$		191	D_{6h}^1	$P6/mmm$	$P\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
178	D_6^2	$P6_122$		192	D_{6h}^2	$P6/mcc$	$P\frac{6}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$
179	D_6^3	$P6_522$		193	D_{6h}^3	$P6_3/mcm$	$P\frac{6_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
180	D_6^4	$P6_222$		194	D_{6h}^4	$P6_3/mmc$	$P\frac{6_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
181	D_6^5	$P6_422$					

立 方 晶 系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
195	T^1	$P23$	
196	T^2	$F23$	
197	T^3	$I23$	
198	T^4	$P2_13$	
199	T^5	$I2_13$	
200	T_h^1	$Pm3$	$P\frac{2}{m}\bar{3}$
201	T_h^2	$Pn3$	$P\frac{2}{n}\bar{3}$
202	T_h^3	$Fm3$	$F\frac{2}{m}\bar{3}$
203	T_h^4	$Fd3$	$F\frac{2}{d}\bar{3}$
204	T_h^5	$Im3$	$I\frac{2}{m}\bar{3}$
205	T_h^6	$Pa3$	$P\frac{2_1}{a}\bar{3}$
206	T_h^7	$Ia3$	$I\frac{2_1}{a}\bar{3}$
207	O^1	$P432$	
208	O^2	$P4_232$	
209	O^3	$F432$	
210	O^4	$F4_132$	
211	O^5	$I432$	
212	O^6	$P4_332$	
213	O^7	$P4_132$	
214	O^8	$I4_132$	
215	T_d^1	$P\bar{4}3m$	
216	T_d^2	$F\bar{4}3m$	
217	T_d^3	$I\bar{4}3m$	
218	T_d^4	$P\bar{4}3n$	
219	T_d^5	$F\bar{4}3c$	
220	T_d^6	$I\bar{4}3d$	
221	O_h^1	$Pm3m$	$P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
222	O_h^2	$Pn3n$	$P\frac{4}{n}\bar{3}\frac{2}{n}$
223	O_h^3	$Pm3n$	$P\frac{4_1}{m}\bar{3}\frac{2}{n}$
224	O_h^4	$Pn3m$	$P\frac{4_1}{n}\bar{3}\frac{2}{m}$
225	O_h^5	$Fm3m$	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
226	O_h^6	$Fm3c$	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{c}$
227	O_h^7	$Fd3m$	$F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$
228	O_h^8	$Fd3c$	$F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{c}$
229	O_h^9	$Im3m$	$I\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
230	O_h^{10}	$Ia3d$	$I\frac{4_1}{a}\bar{3}\frac{2}{d}$

参 考 文 献

[1] G.F.Koster, J.O.Dimmock, R.G.Wheeler and H.Statz, *Properties of the Thirty-two Point Groups*, M.I.T.Press, Cambridge, Massachusetts, 1963

[2] 马中骐、戴安英,群论及其在物理中的应用,北京理工大学出版社,北京,1988

[3] 曾谨言,量子力学,科学出版社,北京,1982

[4] M.R.Rotenberg, M.Bivins, J.R.Metropolis, and Jr.Wooter, *The 3-j and 6-j Symbols*, M.I.T.Press, Cambridge, Massachusetts, 1959

[5] M.Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York, San Francisco London, 1978

[6] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley · Los Angeles · London, 1981

[7] B.G.Wybourne, *Classical Groups For Physicists*, John Wiley, 1974
中译本:典型群及其在物理学上的应用,冯承天等译,科学出版社,北京,1982

[8] B.R.Judd, *Operator Techniques in Atomic spectroscopy*, Mc Graw Hill Book Company, New York · San Francisco · Toronto · London, 1963

[9] C.W.Nielson, G.F.Koster, *Spectroscopic Coefficients for the p^n, d^n, f^n Configurations*, M.I.T.Press, Cambridge, Massachusetts, 1963

[10] B.G.Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc.New York · London · Sydney, 1965

[11] 唐敖庆等,配位场理论方法,科学出版社,北京,1979

[12] J.S.Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, 1961

[13] H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley-interscience, a division of John Wiley & Sons, Ltd , London · New York · Sydney · Toronto, 1969

[14] S.Sugano, Y.Tanabe, and H.Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic press, New York and London, 1970

[15] 夏上达、刘世宇,中国科学A,11(1989),1152-1158

[16] C. J. Ballhauson, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, London-New York, 1962

[17] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York · London

· Sydney · Toronto, 1968

[18] W. T. Carnall, etc . *Jour. chem . phys.*, 42 (1965), 3797－3806; 49 (1968), 4412－4455

[19] 夏上达、黄复华、徐彭寿,物理学报,33(1984),1160－1166

[20] H.M.Crosswhite et al, *Jour.Chem.Phys.*, 64(1976), 1981－1985

[21] J.H.Van Vleck, *Jour.Phys.Chem.*, 41(1937), 67－80

[22] B.R.Judd, *Phys.Rev.*, 127(1962), 750－761

[23] G.S.Ofelt, *Jour.Chem.Phys.*, 37(1962), 511－520

[24] Xia Shangda, G. M. Williams, N. M. Edelstein, *Chem. Phys.*, 138 (1989), 255－264

[25] Xia Shangda, Rare Earth Spectroscopy－*Proceedings of the 2nd International Symposium on Rare Earths Spectroscopy*, 281－284, World Scientific, Singapore · New sersey · London · Hong Kong, 1990

[26] 夏上达、陈一民,中国科学A,7(1985),669－676

[27] 夏上达、刘世宇,中国科学A,3(1991),270－275
刘世宇、夏上达、汪克林,中国科学 A,4(1991),386－393

[28] B. DiBartolo and R. C. Powell, *Phonons and Resonances in Solids*, a Wiley－interscience publication, John Wiley & Sons, New York. London. Sydney. Toronto, 1976

[29] H.Eyring, L.J.Walter and G.E.Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Chapman & Hall, LTD. York London, 1957
中译文:量子化学,石宝林译,科学出版社,北京,1983

[30] 徐光宪,物质结构,人民教育出版社,北京,1961

[31] D.E.Ellis, et al: *Phys.Rev.*: B2(1970), 2887; B28(1983), 3697

[32] Xia Shangda, Guo Changxin, Lin Libin and D.E.Ellis: *Phys.Rev*.B35(1987), 7671

[33] Xia Shangda, *Computer Aided Innovation of New Materials－Proceedings of the first International Conference and exhibition on Computer Applications to Materials science and Engineering*, 187－192, North－Holland Amsterdam. London. New York. Tokyo, 1991, (Invited Talk); 杨金龙、夏上达、汪克林,中国科学A,2(1991),177.

[34] G.Burns and A.M.Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, New York. San Francisco. London, 1978
中译本:固体科学中的空间群,余文海、周贵恩译,高等教育出版社,北京,1978

[35] C.J.Bradley and A.P.Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in*

Solids, Oxford University Press, 1972

[36] N. F. M. Henry and K. Lonsdale, *International Tables for X−Ray Crystallography*, Vol. 1, Kynoch, Birmingham, 1969

[37] O.V.Kovalev, *Irreducible Representations of the Space Groups*, Gordon and Breach, New York, 1965

[38] A.W.Joshi, *Elements of Group Theory for Physicist*, John Wiley, 1977
中译本:物理学中的群论基础,王锡绂等译,科学出版社,北京,1982

[39] J.P.Elliott & P.G.Dowber, *Symmetry in Physics*, The Macmillan Press LTD, 1979
中译本:物理学中的对称性,全道荣译,科学出版社,北京,1986

[40] F.Bassani and G.P.Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Oxford · New York · Toronto · Sydney · Braunschweig, 1975

[41] 谢希德、蒋平、陆奋,群论及其在物理学中的应用,科学出版社,北京,1986

[General Information]
书名=群论与光谱
作者=夏上达编著
页数=468
SS号=11074787
DX号=
出版日期=1994年06月第1版
出版社=科学出版社